# Zur Kenntnis der amphoteren Metalloxyde.

Anhang:

## Über Ultramarinblau.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

**Walther Metzener**

aus Düsseldorf.

---

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1906.

# Zur Kenntnis der amphoteren Metalloxyde.

Anhang:

## Über Ultramarinblau.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

**Walther Metzener**

aus Düsseldorf.

---

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1906.

Meiner lieben Mutter gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552318_0088

Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung ich die vorliegende Arbeit im chemischen Laboratorium der Kgl. Universität zu München ausführte, sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank. Ebenso danke ich Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf von Baeyer und Herrn Privatdozent Dr. J. Sand für ihr freundliches Interesse und Entgegenkommen.

# Inhalt.

Zur Kenntnis der amphoteren Metalloxyde.


Seite

I. Einleitung . . . . . 9
II. Experimenteller Teil . . . . . 37
A. Hydrolytische Erscheinungen an Salzen schwacher anorganischer Basen 37
1. Tonerde . . . . . 37
a) Wasserhaltiges Aluminiumchlorid . . . . . 37
b) Mit Tonerdehydrogel gesättigte Lösung von verdünnter Salzsäure . . . . . 39
c) Theoretische Ergebnisse . . . . . 43
2. Titansäure . . . . . 49
3. Zirkonerde . . . . . 51
a) Zirkonoxychlorid . . . . . 51
b) Mit Zirkonerdehydrogel gesättigte Lösung von verdünnter Salzsäure . . . . . 60
c) Berechnung des Hydrolysengrades von Zirkonoxychlorid aus den Leitfähigkeitswerten . . . . . 63
d) Die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit einer Zirkonoxychloridlösung . . . . . 71
e) Theoretische Ergebnisse . . . . . 75
4. Thorerde . . . . . 78
a) Herstellung von reinem Thorerdehydrogel aus Thorit . . 78
b) Mit Thorerdehydrogel gesättigte Lösung von verdünnter Salzsäure . . . . . 79
c) Theoretische Ergebnisse . . . . . 88
B. Versuche in Eisessig und Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel . 93
1. Einwirkung auf verschiedene Oxyde . . . . . 93
a) Wismutoxyd . . . . . 93
b) Antimontrioxyd . . . . . 95
c) Bleidioxyd . . . . . 97
d) Molybdäntrioxyd . . . . . 97
2. Einwirkung von Eisessig auf wäfsrige Titanschwefelsäure . 97


Über Ultramarinblau.


I. Einleitung . . . . . 100
II. Analytische Untersuchungen . . . . . 102
III. Synthetische Versuche . . . . . 110

# Einleitung.

Die Umsetzungen anorganischer Verbindungen in wäfsriger Lösung verlaufen in der Regel schnell und vollständig, wobei die einzelnen Komponenten ihre spezifischen Wirkungen äufsern. So wird z. B. das Chlor aus fast allen Chloridlösungen durch Silbersalz sofort als Chlorsilber abgeschieden, ohne dafs der metallische Bestandteil des Chlorides hierauf einen Einfluſs ausübt; die Sulfatgruppe $SO_4$ wird unabhängig von der Natur des Sulfates durch Baryumchlorid als schwefelsaurer Baryt gefällt; das Kalium liefert in den Lösungen seiner verschiedenen Salze auf Zusatz von Platinchloridchlorwasserstoffsäure den charakteristischen gelben Niederschlag. Diese und viele ähnliche Fälle ermöglichen die Aufstellung eines Schemas, mit dessen Hilfe der Analytiker aus beliebigen Gemischen die Einzelbestandteile abscheiden kann.

Nur ausnahmsweise lassen sich aus Verbindungen die Komponenten durch die sonst üblichen Reagentien gar nicht oder unvollständig lostrennen. So liefert das Quecksilbercyanid im Gegensatz zu den übrigen wasserlöslichen Quecksilbersalzen auf Zusatz von Natronlauge kein Quecksilberoxyd und auch die Cyangruppen werden durch Silbersalz nicht ohne weiteres als Cyansilber gefällt. Der Chlorgehalt der Chloroplatinsäure läfst sich nicht direkt in Chlorsilber überführen und in den grünen Chromisalzen sind Chlor oder Sulfatgruppen nur teilweise durch Silbernitrat bezw. Baryumsalz fällbar.

Eine befriedigende Erklärung für das normale Verhalten anorganischer Verbindungen in wäfsriger Lösung und auch für die Ausnahmefälle gewinnt man auf Grund der neueren Theorien von Arrhenius und von Werner.

Nach Arrhenius sind die Salze, Säuren und Basen, also die überwiegende Zahl der anorganischen Verbindungen in wäfsriger Lösung mehr oder weniger vollständig in elektrisch geladene Bruchstücke „Ionen“ gespalten, deren Wechselwirkungen die normalen analytischen Reaktionen bedingen. Z. B. enthalten fast alle Chloridlösungen Chlorionen, die sich mit den Silberionen der Silbersalze zu Chlorsilber vereinigen. Den Sulfatlösungen sind eigentümlich die Sulfationen, die mit Baryumionen das Baryumsulfat liefern. Die Kaliumionen der Kalisalze werden durch die Ionen der Chloroplatinsäure als schwerlösliches Kaliumplatinchlorid gebunden.

Dafs Quecksilbercyanid die Quecksilber- und die Cyanreaktionen nicht oder nur unvollständig zeigt, beruht darauf, dafs weder Quecksilber- noch Cyanionen in merkbarer Menge vorhanden sind, indem das Quecksilbercyanid in der wäfsrigen Lösung als undissoziiertes Molekül erhalten bleibt. Die Chloroplatinsäure läfst keine Chlorionen austreten und gibt demgemäfs mit Silberionen kein Chlorsilber. Die grünen Chromisalze spalten das Chlor oder die Sulfatgruppen nur zu einem Drittel als Ionen ab und werden deshalb von Silber- oder Baryumionen nur unvollständig umgesetzt.

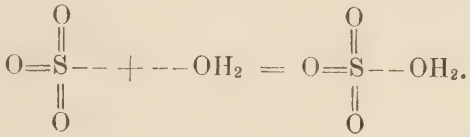
Um aber zu verstehen, warum in solchen Ausnahmefällen die Einzelionen nicht auftreten, mufs man den molekularen Bau der sich abnorm verhaltenden Verbindungen näher kennen lernen. Hiefür liefert die Werner'sche Theorie[1]) brauchbare Vorstellungen. Danach wird der Aufbau von Molekülen nicht nur durch die leicht zur Ionenspaltung neigenden Valenzbindungen unter den Atomen bewirkt, sondern zudem machen sich noch von Atom zu Atom Kräfte geltend, die als „Nebenvalenzen“ einen Zusammenhang herstellen, der keine elektrolytische Dissoziation gestattet.

Zu dieser Annahme gelangt man bei dem Versuch einer Systematik der anorganischen Verbindungen. Die Verbindungen von zwei Elementen, die „Verbindungen erster Ordnung“, wie Chloride, Oxyde, Sulfide usw., haben die gemeinsame Eigenschaft neue Molekülkomponenten anzulagern. Auf diesem Wege entstehen „Verbindungen höherer Ordnung“. Während diese zum Teil durch die Valenzlehre eine zweckentsprechende strukturchemische Deutung erfahren haben, erwiesen sich doch in der Mehrzahl der Fälle die auf diesem Wege aufgestellten Formeln als unzureichend. Anders jedoch, wenn wir

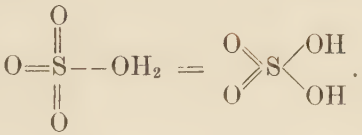
---

1) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie. Braunschweig 1905.

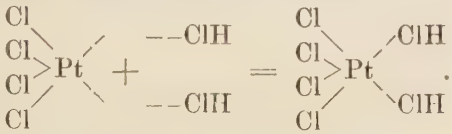
den Atomen aufser den Valenzen, die sie bei der Bildung von Verbindungen erster Ordnung betätigen, noch die Fähigkeit zuschreiben, sich unter Bildung ganz bestimmter Atombindungen am weiteren Aufbau komplexer Moleküle zu beteiligen: So addiert Schwefeltrioxyd ein Molekül Wasser unter Absättigung der am Schwefel und Sauerstoff wirkenden Restaffinitäten:



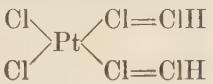
Diese primär gebildete Additionsverbindung kann sich in eine reine Valenzverbindung umlagern, da auch am doppelt gebundenen Sauerstoff des Schwefeltrioxyds noch ungesättigte Affinitätskomponenten vorhanden sind:



Beide Formeln bringen die charakteristischen Eigenschaften der Schwefelsäure zum Ausdruck. In entsprechender Weise addiert Platinchlorid zwei Moleküle Chlorwasserstoff:



Die so entstandene Chloroplatinsäure kann sich jedoch nicht umlagern in eine Valenzverbindung, und alle auf Grund der Valenzlehre aufgestellten Formeln wie die Blomstrand'sche:



bringen nicht die Tatsache zum Ausdruck, dafs die sechs Chloratome gleicherweise mit dem Platin in direkter Bindung stehen. Wir müssen also bei der Bildung von Verbindungen höherer Ordnung

aufser den gewöhnlichen Valenzen eine andere Art von Affinitätswirkungen annehmen, da sie ganz andere Radikale binden wie jene. Werner gelangt so zu den beiden Definitionen:[1])

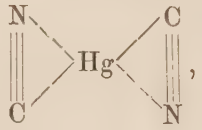
a) „Hauptvalenzen vereinigen einfache oder zusammengesetzte Radikale miteinander, die als selbständige Ionen auftreten können oder deren chemisches Bindevermögen mit demjenigen ionisierbarer Radikale äquivalent ist.

b) Nebenvalenzen stellen Affinitätswirkungen dar, welche Radikale aneinander ketten, die weder als selbständige einwertige Ionen wirken, noch mit solchen äquivalent sein können."

Unter der Annahme verschiedener Affinitätswirkungen im Sinne der Haupt- und Nebenvalenzen gelangt man zu zweckmäfsigen Konstitutionsformeln für die Verbindungen höherer Ordnung und zu der Erkenntnis, dafs räumliche Verhältnisse eine obere Grenze der Verbindungsfähigkeit setzen.

Beachtet man nämlich die Summe der von einem Metallatom im Maximum ausgehenden Haupt- und Nebenvalenzen, so findet man bei den meisten Schwermetallen den Wert sechs unabhängig von der Anzahl der Hauptvalenzen. Diesen Summenwert nennt Werner die Koordinationszahl. Denkt man sich die mit einem Metallatom verbundenen Atome oder Gruppen räumlich angeordnet, so werden die sechs Ecken eines oktaëdrischen Gebildes der symmetrischen Erfüllung des um ein Zentralatom vorhandenen Raumes entsprechen. In anderen Fällen bildet die Zahl vier die Maximalsumme aus Haupt- und Nebenvalenzen und dann gelangt man zu der Vorstellung, dafs die mit dem Metallatom verbundenen Komponenten tetraëdrisch oder quadratisch angeordnet sind.

Die auf Grund der Koordinationszahl sechs des Platins sich ergebende Strukturformel der Chloroplatinsäure $[PtCl_6]H_2$ erklärt vollkommen ihre Reaktionen: das Fehlen der Chlorionen in wäfsriger Lösung und die Abspaltung der in zweiter Sphäre gebundenen Wasserstoffatome. Im Quecksilbercyanid befinden sich beide Cyangruppen in der ersten Sphäre des Quecksilberatoms und sind wahrscheinlich sowohl durch Hauptvalenzen wie Nebenvalenzen gebunden:




1) l. c. Seite 58.

da Quecksilber und Stickstoff die Koordinationszahl vier in ihren koordinativ gesättigten Verbindungen bevorzugen.

Das Chromatom, das in der ersten Sphäre des umgebenden Raumes gewöhnlich 6 Atome oder Gruppen bindet, bildet im grünen Chromchlorid mit 2 Chloratomen und wahrscheinlich 4 Wassermolekülen einen Komplex, der als Ion in wäfsriger Lösung existenzfähig ist, so dafs dieses Salz nur das eine in zweiter Sphäre gebundene Chloratom als Ion abspaltet. Dagegen sind in dem isomeren blauen Chromchlorid an das Metall 6 Wassermoleküle in der ersten und drei Chloratome in der zweiten Sphäre gekettet. Daher wird auch durch Silbernitrat sofort die ganze Chlormenge dieses Salzes als Chlorsilber niedergeschlagen, und es ist sehr wahrscheinlich, dafs die dem dreiwertigen Chrom in saurer Lösung zukommenden Eigenschaften die des Hydratkomplexes $[Cr(OH_2)_6]^{\cdots}$ sind.

Überhaupt weisen viele Tatsachen auf die Existenz solcher Hydratkomplexe in wäfsriger Lösung hin, z. B. die allgemeine Analogie zwischen den als Kristallwasser gebundenen Wassermolekülen und den in Komplexverbindungen gebundenen Ammoniakmolekülen. Diese gelangt vielfach noch in den physikalischen Eigenschaften (Farbe, Wanderungsgeschwindigkeit) der gewöhnlichen Metallionen, also ihrer Hydratkomplexe, und der entsprechenden Metallammoniakionen zum Ausdruck.[1]) Der exakte Nachweis solcher wasserhaltiger Ionen ist natürlich, soweit man in wäfsriger Lösung arbeitet, nicht möglich. Doch findet die Annahme, dafs alle Ionen, vielleicht mit Ausnahme des Wasserstoff- und des Hydroxylions, Wassermoleküle binden, besonders in der Untersuchung der Ionenbeweglichkeiten eine starke Stütze.[2])

Dafs überhaupt das Lösungsmittel bei Bildung der Ionen eine bedeutende Rolle spielt, war schon lange erkannt worden. Beim Vergleich verschiedener Flüssigkeiten ergab sich, dafs das Wasser unter den gebräuchlichen Lösungsmitteln die stärkste dissoziierende Kraft besitzt und diese Eigenschaft in einer Parallele steht zur Diëlektrizitätskonstante. Für das Wasser ist deren Wert gleich 80 (nur Wasserstoffsuperoxyd und Blausäure übertreffen das Wasser in dieser Beziehung);

---

1) Siehe: V. Kohlschütter, Über komplexe Kupferverbindungen. Ber. 37, 1153, und im Falle der Silbersalze: H. Euler, Ber. 37, 1704 (1904).

2) Die Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeiten, siehe Kohlrausch, Sitz.-Ber. d. Berl. Ak. 1903, 577. — Werte der Ionenbeweglichkeiten in wäfsriger und methylalkoholischer Lösung siehe H. Euler, Wied. Ann. 63, 273 (1897). — Arkiv för Kemi 1, 203, referiert in C. B. 1904, II, 281.

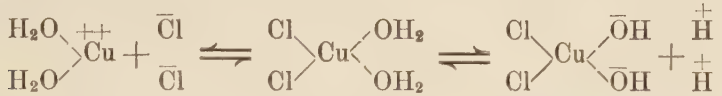
die anderen Flüssigkeiten haben kleinere Werte, und in einer Reihe von ihnen, deren Diëlektrizitätskonstanten sehr niedrig sind, werden aufgelöste Substanzen überhaupt nicht mehr elektrolytisch gespalten. Im allgemeinen sind ferner die stärkst dissoziierend wirkenden Lösungsmittel dadurch ausgezeichnet, dafs sie wie das Wasser mit elektrolytischen Stoffen Molekularverbindungen bilden, z. B. vor allem das Ammoniak, dessen dissoziierende Kraft und Diëlektrizitätskonstante der des Wassers wenig nachstehen. Der Mechanismus der Ionenspaltung beruht also wahrscheinlich primär immer auf der Anlagerung des Lösungsmittels an die Elektrolyte, deren Teilstücke dadurch im Sinne der Wernerschen Anschauungen in die zweite Sphäre ihrer gegenseitigen Affinitätswirkung geschoben, also räumlich von einander entfernt werden. Erst diese Verbindungen können dann in Ionen zerfallen, ein Vorgang, der meist ohne beträchtliche Wärmetönung verläuft, wie aus dem Umstand zu schliefsen ist, dafs der elektrolytische Dissoziationsgrad, von einigen Ausnahmen abgesehen, durch Temperaturänderungen kaum beeinflufst wird.

Im Gegensatz zu der durch das Wasser als Lösungsmittel bewirkten elektrolytischen Spaltung der Salze erweist sich die hydrolytische Dissoziation vielfältiger in ihren Ursachen und komplizierter in ihren Einflüssen auf die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Bestandteile der ihr unterliegenden Salze. Als Hydrolyse bezeichnet man bekanntlich die Erscheinung, dafs eine Base und eine Säure in wäfsriger Lösung sich nicht in äquivalenter Menge abzusättigen vermögen, und man trifft sie bei allen den Salzen an, denen eine schwache Base oder Säure zugrunde liegt. Sv. Arrhenius[1]) will allein auf den geringen Dissoziationsgrad dieser Komponente des Salzes und die Spaltung des Wassers in seine Ionen die Hydrolyse zurückführen, so dafs es sich bei ihr nur um einen besonderen Fall des Aviditätsproblems handeln würde: um die Verteilung einer Säure zwischen dem Hydroxyd und dem als schwache Base wirkenden Wasser oder um die Konkurrenz des Wassers mit einer schwachen Säure in der Absättigung einer Base. Die hydrolytische Spaltung eines Chlorides würde also allein auf der Bildungstendenz des undissoziierten Hydroxydes aus den Kationen und den vom Lösungsmittel gelieferten Hydroxylionen beruhen. Ein derartiges Gleichgewicht ist aber bei den meisten Salzen schwacher anorganischer Basen schon aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil diese Hydroxyde schwer lösliche Stoffe, jedenfalls als ein-

1) Zeitschr. Phys. Ch. 5, 1 (1890).

fache osmotisch drückende Moleküle nicht in Lösung bekannt sind. Es wäre daher bei irgendwie beträchtlichen Graden der Hydrolyse infolge Ausscheidens der Base aus dem Gleichgewicht die vollkommene Dissoziation der Salze in Säure und Base zu erwarten.

Nun sind aber die schwachen anorganischen Basen sämtlich amphotere Elektrolyte, d. h. durch die Fähigkeit ausgezeichnet, gleichzeitig auch als schwache Säuren aufzutreten. Diese Eigenschaft führt Werner auf die Tendenz der betreffenden Metalle zurück, zugleich als Zentralatom positiver und negativer Komplexe aufzutreten. Da die Chlorosäuren stets stärkere Säuren sind als die entsprechenden Sauerstoffsäuren, ist auch die Fähigkeit der Chloride als Säureanhydrid zu fungieren gröfser als die der Hydroxyde. Suchen wir also die Erscheinung der sauren Reaktion einer Chloridlösung von diesem Standpunkt aus zu erklären, so handelt es sich zunächst geradeso wie bei der elektrolytischen Dissoziation um eine Addition von Wassermolekülen. Die gebildeten Chlorhydrate können dann, wie Werner[1]) es für das Kupferchlorid zuerst angenommen hat, in zweierlei Richtung dissoziieren:



Nachgewiesen wurden derartige komplexe Säuren von W. Hittorf und H. Salkowsky[2]) in den Hydraten des Platin- und Goldchlorides, deren Lösungen überhaupt keine Metallkationen enthalten, so dafs durch Überführungsversuche die Konstitutionsbestimmung eindeutig gelingt. Zur Erklärung der stark sauren Natur dieser Hydrate macht Werner auf die Möglichkeit einer Tautomerie, ähnlich der Isomerie zwischen Säuren und Pseudosäuren aufmerksam, die in einem Bindungswechsel der Chloratome und Hydroxylgruppen bestehen würde, z. B.:

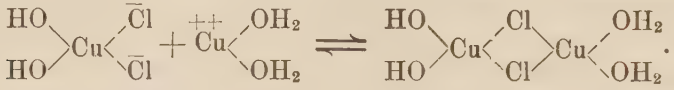
$$[AuCl_3{-}{-}OH]H \rightleftharpoons [AuCl_2(OH){-}{-}Cl]' + H^{\cdot}.$$

Die zweite Formel läfst das Goldchloridhydrat deutlicher als hydroxyliertes Derivat der Chlorogoldsäure $[AuCl_3{-}{-}Cl]H$ erscheinen und führt seine weitgehende elektrolytische Dissoziation auf die gleiche Eigenschaft der Salzsäure zurück.

---

1) Zeitschr. Anorg. Ch. 9, 408 (1895).
2) Zeitschr. Phys. Ch. 28, 546 (1899).

In der Mehrzahl der Fälle dürfen wir aber nicht so einfache Verhältnisse wie bei dem Gold- und Platinchloridhydrat erwarten. Einmal sind in den Lösungen der gleichzeitig überwiegend in normaler Richtung, d. h. unter Bildung von Metallkationen dissoziierenden Salze freie Anionen der Chlorometallsäuren kaum enthalten, sondern mit den Kationen zu basischen Salzen vereinigt, deren Dissoziation infolge der relativ gröfseren Menge der einen Ionenart erst in den verdünntesten Lösungen stattfinden kann. So wird man in Kupferchloridlösungen etwa basische Salze annehmen dürfen, wie:



Der Unterschied dieser Darstellungsweise gegenüber der Theorie von Arrhenius, die auch zunächst einen stufenweisen Zerfall annimmt unter Bildung basischer Salze, liegt in der ganz anderen Konstitution, die wir ihnen zuschreiben. Jene Theorie setzt die Existenz sauerstoffhaltiger Kationen wie $CuOH^{\cdot}$ oder $AlO^{\cdot}$ voraus, die noch nicht nachgewiesen wurden, während die Werner'sche Auffassung sich stützen kann auf die öfter beobachtete Selbstkomplexbildung von Salzen[1]).

Die aus den Chloriden der schwächeren Basen sich bildenden Chlorometallsäuren können auch noch eine weitere Veränderung erleiden. In den freien Anionen ist das Chlor zur Substitution durch Hydroxyl besonders befähigt, da die Chloratome zum Teil wenigstens nur durch Nebenvalenzen gebunden sind[2]). Durch stufenweisen Ersatz können so schliefslich immer die Sauerstoffsäuren entstehen oder statt ihrer die nicht dissoziierten Hydroxyde. Als ein derartiger Substitutionsvorgang sind wahrscheinlich die von Goodwin[3]) beobachteten hydrolytischen Erscheinungen der Eisenchloridlösungen aufzufassen. Der momentan bei jeder Konzentration sich einstellende Hydrolysengrad entspricht im Maximum der ersten Dissoziationsstufe:

$$Fe''' + OH' \rightleftharpoons FeOH'' \quad \text{(nach Goodwin)}$$

$$\text{oder} \quad FeCl_3(OH_2)_x \rightleftharpoons [FeCl_3(OH_2)_{x-1}(OH)]' + H^{\cdot}.$$

1) Z. B. gerade im Falle des Kupferchlorides. Siehe: V. Kohlschütter, Ber. 37, 1160 (1904).

2) Hauptvalenzen entsprechen stärkeren Affinitätswirkungen als Nebenvalenzen. Siehe: Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie S. 59.

3) Zeitschr. Phys. Chem. 21, 1 (1896).

Weiterhin aber findet in verdünnten Lösungen eine zeitlich verlaufende Reaktion statt, die man an der Abscheidung von Eisenhydroxyd erkennen kann oder in äufserst verdünnten Lösungen (Konzentration des Salzes $\leq$ 0,003 Grammoleküle pro Liter) an einer Farbänderung, die darin besteht, dafs die infolge des geringen Salzgehaltes erst farblose Flüssigkeit gelbbraun und schliefslich rotbraun wird. In allen Fällen handelt es sich um den vollständigen Zerfall des Salzes in Eisenhydroxyd und Salzsäure, wie sich aus der Änderung der Leitfähigkeiten ergibt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber in höchstem Mafse von der Konzentration abhängig, und Lösungen mit 0,3 oder mehr Grammolekülen Eisenchlorid im Liter unterliegen bei gewöhnlicher Temperatur in mefsbaren Zeiträumen sogar überhaupt keiner Veränderung. Die Erklärung der Erscheinung nach Goodwin als Ionenreaktion: $FeOH^{\cdot\cdot} + 2OH' \longrightarrow Fe(OH)_3$ ist aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil allgemein Umsetzungen zwischen Ionen momentan erfolgen. So liegt tatsächlich die Annahme näher, dafs wir es mit einem Substitutionsprozefs zu tun haben, etwa derart:

$$[FeCl_2(OH)\text{--}Cl]' + HOH \longrightarrow [FeCl_2(OH)\text{--}(OH)]H + Cl'$$

$$\downarrow$$

$$[FeCl(OH)_2\text{--}Cl]' + H^{\cdot} + Cl'$$

(weitere stufenweise Substitution des Chlors durch Hydroxyl)

$$\downarrow$$

$$[Fe(OH)_4]H$$

(zerfällt sofort)

$$\downarrow$$

$$Fe(OH)_3 + H_2O.$$

Diese Auffassung läfst auch die aufserordentlich grofse Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Lösungen voraussehen [1]). Bei irgendwie erheblichem Salzgehalt sind kaum freie eisenhaltige Anionen vorhanden, und die als Produkte der Hydrolyse auftretenden basischen Salze, z. B. $FeCl_2OH\text{--}Cl\text{—}FeCl_2$ enthalten sämtliche Chloratome in Hauptvalenzbindung mit einem der Metall-

1) Anm.: Die Goodwin'sche Erklärung, die das Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Verdünnung auf die relativ gröfsere Menge an $FeOH^{\cdot\cdot}$-Ionen zurückführt, dürfte kaum ein ausreichender Grund sein, wenn man dem nicht hydrolytisch gespaltenen Salz, also den Eisenkationen, nicht irgend einen hemmenden Einflufs auf die Reaktion zuschreiben wollte. Eine derartige Wechselwirkung zwischen dem elektrolytisch und hydrolytisch dissoziierten Anteil ist jedoch wohl am besten in der oben angegebenen Weise zu erkennen.

atome. Bei fortschreitender Verdünnung dagegen nimmt sowohl der Zerfall im Sinne der ersten Hydrolysenstufe zu, wie auch die elektrolytische Dissoziation der basischen Salze; die freien Anionen der komplexen Chloroeisensäure unterliegen dann leicht der Substitution durch die Hydroxylionen des Wassers.

Von noch erheblicherem Einflusse auf den Eintritt der besprochenen Substitutionsreaktion als die Konzentration der Salzlösungen erweist sich beim Vergleich verschiedener Chloride der Unterschied in der Verwandtschaft der Elemente zum Chlor und zum Sauerstoff. Daher fungieren die Edelmetalle als Zentralatome der beständigsten Chlorosäuren. Z. B. wird das Goldchloridhydrat erst durch freies Alkali in Goldsäure und Salzsäure zerlegt, während die Hydroxylionenkonzentration des reinen Wassers zu dieser Spaltung nicht ausreicht. Auch dieser Vorgang erscheint als ein charakteristischer Substitutionsprozefs, da das Fehlen von Goldkationen eine Deutung im Sinne von Arrhenius ausschliefst und die Einwirkung des Alkalis nur langsam stattfindet[1]). Noch beständiger zeigen sich die Salze der Chloroplatinsäure, die erst beim Erwärmen in alkalischer Lösung in Alkalichlorid und ein Salz der Platinsäure zerlegt werden. Auf der entgegengesetzten Seite stehen die Chloride der meisten Metalloide, die durch Wasser momentan und vollständig in die entsprechende Sauerstoffsäure und Chlorwasserstoff gespalten werden. Dieses Verhalten entspricht vollkommen der meist gröfseren Verwandtschaft der Metalloide zum Sauerstoff als zum Chlor. Ist ein solcher Unterschied nicht ausgeprägt vorhanden[2]), so können auch die Chlorderivate von Metalloidsauerstoffsäuren eine gewisse Beständigkeit gegen Wasser zeigen wie beispielsweise Sulfurylchlorid[3]).

Der Unterschied in der Affinität der Elemente zu Chlor und zu Sauerstoff erweist sich somit als das ausschlaggebende Moment für die Substituierbarkeit des Chlors der Chloride durch den Sauerstoff des Wassers, nicht etwa der Gegensatz von Metall zu Metalloid, also die Fähigkeit, als Kation oder Anion in Lösung zu existieren, wie sie von der Arrhenius'schen Theorie der Hydrolyse in den Vordergrund gestellt wird. Diese Elektroaffinitätsunterschiede kommen nur insofern in Betracht, als starke Basen und ihre Chloride beide gleich stark in wäfsriger Lösung in ihre Ionen dissoziiert sind, also

1) W. Hittorf und H. Salkowsky, Zeitschr. Phys. Chem. 28, 552 (1899).

2) $SO_2 + {}^1/_2O_2 = SO_3$ (flüssig) + 32,1 Cal.
$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2 + 18{,}7$ Cal.

3) A. v. Baeyer und V. Villiger, Ber. 34, 736 (1901).

die Energieunterschiede des Chlorids und Hydroxyds nicht zur Geltung kommen können, und andererseits der Reaktionsverlauf einer hydrolytischen Spaltung im Einzelfalle abhängig ist von den Ionenarten, in denen das betreffende Element in Lösung enthalten ist.

Gelingt unter Berücksichtigung dieser Verschiedenheiten die Darstellung des komplizierten analytischen Verhaltens bei den Salzen vieler schwacher Basen, so treten noch besondere Störungen hinzu bei den Salzen der schwächsten anorganischen Basen z. B. der Dioxyde des Zinns, Titans, Zirkons und Thors. Um über die zugrunde liegenden Ursachen ihres wechselnden analytischen Verhaltens Klarheit zu schaffen, führte ich die folgenden Untersuchungen aus und stellte vergleichende Versuche an über die hydrolytische Spaltung des Aluminiumchlorids, um zu sehen, ob dieselben Störungen in gewissem Grade noch bei der etwas stärker basischen Tonerde anzutreffen wären oder vollkommen fehlten. Nun ist den schwach basischen Hydroxyden die Fähigkeit gemeinsam, kolloidale Lösungen zu bilden, d. h. sie können gleichmäfsig verteilt im Lösungsmittel existieren, ohne einen osmotischen Druck auszuüben, noch die mit diesem in Zusammenhang stehenden Beeinflussungen der physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels zu bewirken. Da wie sich zeigen wird, die erwähnte Veränderlichkeit der analytischen Reaktionen der Chloride der sehr schwachen Basen in Beziehung steht zur Umwandlung der zugrunde liegenden Hydroxyde, können die Ursachen erkannt werden nur auf Grund der heutigen Anschauungen über das Wesen des kolloidalen Zustandes.

Den in dieser Form löslichen Stoffen schrieb man zuerst allgemein ein sehr grofses Molekulargewicht zu, das man aus den äufserst geringen beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen berechnen zu dürfen glaubte, nahm also an, dafs es sich um echte Lösungen handele, die allen dafür gültigen Gesetzen folgen. Nach späteren Forschungen stellen aber die kolloidalen Lösungen ganz verschiedenartige Gebilde dar. Die Lösungen der Edelkolloide, zu denen hauptsächlich die Metalle und Metallsulfide gehören, sind Suspensionen feinster, fester Teilchen, also eigentlich Zweiphasensysteme. Manche organische Stoffe dagegen bilden mit Wasser echte Lösungen wie Stärke, Dextrin, Eiweifs, Gelatine, deren Moleküle infolge ihrer bedeutenden Gröfse nur geringe osmotische Wirkungen ausüben. Zwischen diesen extremsten Fällen läfst sich jedoch keine scharfe Grenze ziehen und so versteht man besser unter typischen Kolloiden solche, deren Fällung durch ganz geringfügige Elektrolytzusätze

bewirkt werden kann, während man als unechte jene bezeichnet, deren Fällung nur durch viel konzentriertere Lösungen erfolgt.

Gegenüber den älteren Ansichten hat J. Billitzer[1]) eine Theorie entwickelt über die Kräfte, vermöge deren die Kolloidteilchen in der Flüssigkeit sich schwebend erhalten. Er geht von der Annahme aus, dafs alle Substanzen eine, wenn auch aufserordentlich geringe Ionenmenge in Lösung zu senden vermögen und dadurch gegenüber der Flüssigkeit eine freie Ladung annehmen. Würde nun bei der Ausfällung einer feinen Suspension die Gesamtladung der Teilchen nicht geändert werden, so müfste mit der Kapazitätsverminderung infolge der Zusammenballung eine Erhöhung des Potentials, also der freien Energie verbunden sein. Dieser Fall der Ausflockung ohne Änderung der Ladung der Teilchen wäre nur möglich bei gröberen Suspensionen, wenn die Potentialdifferenz hinreichend klein ist und die Wirkung der Schwere und der Oberflächenenergie so weit vorherrschen, dafs trotzdem im ganzen eine Abnahme der freien Energie stattfinden kann. Die Ursache der Existenz feinster, fester Teilchen in gleichmäfsiger Verteilung in einer Flüssigkeit ohne niederzufallen, liegt also gerade in ihrer Potentialdifferenz gegenüber der Flüssigkeit.

Im allgemeinen gibt es aber gar keine vollkommenen Isolatoren, und da in jeder wäfsrigen Lösung engegengesetzt geladene Ionen existieren, ist auch die Möglichkeit vorhanden, dafs eine Ausfällung geladener Teilchen stattfindet unter Änderung iherer Gesamtladung. Damit findet Billitzer dann die Erklärung dafür, dafs die Koagulation auch dann erfolgt, wenn ganz beträchtliche Potentialdifferenzen zwischen Teilchen und Lösung bestehen, und dafs meist die Instabilität kolloidaler Lösungen sogar mit der Zunahme der Potentialdifferenz anwächst. Da nämlich das ausgefällte Kolloid in keinem elektrischen Gegensatz zur Flüssigkeit mehr steht, darf man annehmen, dafs die entgegengesetzt geladenen Ionen, deren Konzentration durch Zusatz von Elektrolyten erhöht werden kann, ihre Ladung vorher mit den Kolloidteilchen ausgeglichen haben. Man mufs sich also vorstellen, dafs ein Ion eine grofse Zahl entgegengesetzt geladener Teilchen um sich sammelt, da die Ladung eines einzelnen Kolloidteilchens sehr klein ist im Vergleich zu der eines Ions, und dafs dann dieser gröfsere, elektrisch neutralisierte Komplex der Schwerkraft folgen kann. Die Unterschiede in der Stabilität der verschiedenen Hydrosole sind nach Billitzer einmal verursacht durch die verschiedene Gröfse

1) Zeitschr. Phys. Ch. 45, 307 (1903). — 51, 129 (1905).

der Kolloidteilchen, derart dafs gröbere Suspensionen natürlich leichter ausflocken, und zum anderen durch die verschiedene Ladung, welche die Teilchen tragen. Sehr stark geladene Kolloide sind stabil, weil die durch ein Ion elektrisch neutralisierten Aggregate noch einen kleineren Durchmesser als den für die Ausscheidung kritischen besitzen; ebenso aber auch die allzu schwach geladenen, weil die Zahl der von einem Ion zu sammelnden Teilchen eine sehr grofse ist und damit die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens geringer wird. Bei mittelgrofser Ladung neigt ein Kolloid am stärksten zur Ausflockung.

Handelt es sich nun um ein Kolloid, das je nach der Zusammensetzung der Lösung positiv oder negativ geladen ist, wie natürlich amphotere Stoffe sauren und alkalischen Lösungen gegenüber, so können zwei Minima der Stabilität auftreten und zwischen ihnen wird es ein Maximum geben, nämlich im isoelektrischen Punkt. Hier besitzt das Kolloid gegenüber der Lösung keine Ladung. Trotzt der dadurch bedingten Instabilität erweist sich ein solches Gebilde relativ beständig, weil weder Kationen noch Anionen den Kolloidteilchen gegenüber eine Kondensationskernwirkung ausüben können und somit die Beschleunigung der Ausflockung wegfällt.

Wenn hiernach in physikalischer Beziehung eine alle Kolloide umfassende Theorie möglich ist, so ist aber die chemische Seite der Vorgänge noch nicht allseitig geklärt und verlangt immer eine Untersuchung des einzelnen Falles. Uns interessieren hier nur die schwach basischen anorganischen Hydroxyde, für die besonders Jordis[1]) die These aufgestellt hat, dafs sie sämtlich amphotere Stoffe sind. Jedenfalls ist die Tatsache, auf die dieser Forscher hinwies, wichtig, dafs es überhaupt nicht gelingt, solche Hydrosole in reinem, d. h. elektolytfreiem Zustand zu gewinnen.[2]) Entzieht man ihnen durch Dialyse mehr und mehr die aus den zur Herstellung benutzten Lösungen stammenden Beimengungen, so nimmt die Stabilität ab, und schliefslich koaguliert das Kolloid immer. Bei den Hydroxydhydrosolen handelt es sich daher wahrscheinlich überhaupt nicht um Lösungen der Hydroxyde selbst. Wir müssen uns vielmehr denken, dafs sehr komplizierte Molekülaggregate mit einem Molekül Säure oder Base verbunden sind. Damit gewinnen wir auch eine einfache Vorstellung über die

---

1) Zeitschr. Elektrochemie XI, 290 (1905).

2) Zeitschr. Anorg. Ch. 44, 200 (1905). — Siehe auch: Hantzsch und Desch, Lieb. Ann. 323, 28 (1902).

Art der Ionen, die diese Kolloide nach der Theorie von Billitzer in Lösung zu senden vermögen, etwa in sauren Flüssigkeiten: $(MOH.nH_2O)_xH^{\cdot}+Cl'$, in alkalischen: $(MOH.nH_2O)_y.OH'+Na^{\cdot}$, ohne uns fürs erste eine Vorstellung über die Art dieser Bindungen zu bilden. Wenn nun einerseits ein Elektrolytüberschufs durch die Kondensationskernwirkung der einen Ionenart Koagulation bewirkt, so mufs andererseits in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Jordis auch der vollständige Entzug von Elektrolyten schliefslich, wenn auch viel langsamer zur Ausflockung führen. Denn gegenüber reinem Wasser würde das Kolloid zwar auch noch eine positive oder negative Ladung annehmen, je nachdem $y>$ oder $<x$ ist. Doch können jetzt die entgegengesetzt geladenen, gleichzeitig vorhandenen Kolloidteilchen eine Anziehung auf einander ausüben, um schliefslich, wenn der gebildete Komplex die kritische Gröfse erreicht hat, auszufallen.

Dieser Vorgang weist bereits auf die Möglichkeit hin, dafs die Kolloidmoleküle eines amphoteren Stoffes auch mit einander reagieren und demnach Veränderungen erleiden können. Es ist daher fraglich, ob in ihren Lösungen eine einheitliche Molekülart enthalten ist. Ja es sind sogar Anhaltspunkte vorhanden, dafs für sie nicht einmal die einfachen Voraussetzungen der Billitzer'schen Theorie vollkommen zutreffen, insofern sie Suspensionen feinster Teilchen mit bestimmten Trennungsflächen gegenüber dem Lösungsmittel darstellen sollen. Gleichwohl dürfte auch hier der Mechanismus der Ausflockung derselbe sein wie bei echten Zweiphasensystemen.

Die Vorstellungen über die kolloidalen Lösungen der schwächer basischen Hydroxyde gründen sich auf die merkwürdigen Eigenschaften, die sie in festem Zustande zeigen. Nach der Koagulation stellen sie amorphe, gallertartige, stark wasserhaltige Massen dar, die van Bemmelen[1]) als „Hydrogele" bezeichnet. Auch in Form solcher Niederschläge sind sie keine im Gleichgewicht befindlichen Gebilde. Je nach den äufseren Bedingungen verlieren die Hydrogele mehr oder weniger schnell einen Teil ihres Wassers unter kontinuierlicher Änderung der Dampfspannung, also ohne dafs einem bestimmten Wassergehalt eine einheitliche Verbindung entspricht. Während sie an der Luft zu einem amorphen Pulver eintrocknen, nehmen sie unter Wasser allmählich ein körniges Aussehen an und können sogar in kristallinische, bestimmte Verbindungen übergehen.

---

1) Rec. trav. ch. Pays-Bas. 7, 37 (1888).

Das Altern der Hydroxyde ist auch mit Änderungen ihrer chemischen Eigenschaften verbunden, die hauptsächlich darin zum Ausdruck kommen, dafs sie allmählich ihre Wiederaufquellbarkeit in lösenden Flüssigkeiten verlieren oder jedenfalls sich in Säuren und Alkalien bedeutend langsamer auflösen. Der Vorgang soll gleichwohl überwiegend physikalischer Natur sein, wenn van Bemmelen auch die Möglichkeit chemischer Änderungen als sekundäre Ursache nicht bestreitet. Er nennt diese Klasse von Stoffen „Absorptionsverbindungen" und will damit keine einheitlichen chemischen Stoffe bezeichnen, sondern Vereinigungen von bestimmten Verbindungen, hier Oxyden oder Hydroxyden [1]), mit unbestimmten Wassermengen, die durch Oberflächenkräfte infolge der physikalischen Struktur der Stoffe gebunden sind. An der Oberfläche soll ihr physikalischer Zustand einer Flüssigkeit von grofser Viskosität entsprechen und nach innen in den festen amorphen übergehen. In derselben Richtung vollzieht sich die zeitliche Änderung, aber wie in solchen Gebilden zu erwarten ist, nur sehr langsam.

Nun ist es aber doch fraglich, ob nicht auch Änderungen in der chemischen Konstitution der Moleküle von Hydrogelen stattfinden und überhaupt die eigentliche Ursache des Wechsels ihrer Eigenschaften darstellen. Es kommen dabei in Betracht: Abspaltung chemisch gebundenen Wassers und Kondensation durch Sauerstoffverkettung zu hochmolekularen Hydroxyden, eine Reaktion, die bei schwach basischen Hydroxyden infolge ihres amphoteren Charakters und der Tendenz der nur schwach elektroaffinen Zentralatome zur Komplexbildung sehr wahrscheinlich ist. Auch kann man nach Werner'schen Anschauungen eine Wanderung leicht beweglicher Hydroxylgruppen annehmen aus der zweiten Sphäre in den nicht dissoziierenden Komplex an Stelle von Wassermolekülen.[2]) Nun lehrt allerdings die Phasenregel, dafs sich jederzeit infolge Wasserabspaltung zunächst nur eine Verbindung bilden kann: nämlich jene, die unter allen möglichen den höchsten Dampfdruck besitzt. Erst wenn die ganze Stoffmenge in sie umgewandelt ist, kann die Verbindung mit dem nächst niedrigen Werte des Dampfdrucks entstehen usw. Die Hydrogele müfsten also bei einigen bestimmten Beträgen des Wassergehaltes eine einheitliche Verbindung darstellen, die bei der allmählichen Trocknung durch einen Sprung des Dampfdrucks erkannt werden könnte. Das

1) z. B. liegt dem Magnesiahydrogel das Hydroxyd $MgO.H_2O$ zugrunde. Zeitschr. Anorg. Ch. 13, 235 (1897).

2) Hantzsch, Zeitschr. Anorg. Ch. 30, 338 (1902).

ist nun nicht der Fall. Aber schon nach der Auffassung von van Bemmelen sind die Hydrogele ja auch bezüglich ihrer Phasen gar nicht im Gleichgewicht und immer bestrebt, aus dem flüssig-amorphen Zustand in den kristallinischen überzugehen, also unter Ausbildung von Trennungsflächen gegenüber der Flüssigkeit. In einem solchen Falle aber darf man annehmen, dafs an den einzelnen Stellen des Hydrogels von ganz verschiedenartigem physikalischen Zustand auch durchaus verschiedene chemische Prozesse stattfinden können. Sind dann ferner sehr zahlreiche, verschiedene chemische Reaktionen möglich, wie es bei den hier angedeuteten der Fall ist, so ist wohl denkbar, dafs die chemischen Umwandlungen relativ schneller stattfinden, als die Bildung homogener Phasen zur Erreichung eines Gleichgewichtes im Sinne der Phasenregel. Unter dieser Voraussetzung steht, glaube ich, nichts im Wege, chemische Vorgänge beim Altern der Hydrogele als Ursache der Änderung ihrer chemischen Eigenschaften anzunehmen.

Eine derartige Auffassung würde natürlich gestützt werden durch die Beobachtung entsprechender Änderungen an den gelösten Stoffen. Diese Lösungen, die Hydrosole, sind nämlich, wie van Bemmelen zeigte, als die in der Flüssigkeit vielleicht netz- oder wabenförmig aufgequollenen Hydrogele zu betrachten. Auch hier findet ein stetiger Übergang statt von der Flüssigkeit, die nur geringe Substanzmengen in echter Lösung enthält, bis zum amorphen Stoffe, der mit wenig Wasser noch eine feste Lösung darstellt. Diese Hydrosole, die weder als homogene Phasen noch als ausgebildete Zweiphasensysteme aufgefafst werden können, sind also gleich den Hydrogelen Gebilde, die im Sinne der Phasenregel noch nicht ins Gleichgewicht gelangt sind. Meine Untersuchungen bestätigten nun in der Tat, dafs die Moleküle des gealterten Aluminiumhydroxyds wie im Gelzustand, so auch in Lösung durch eine beträchtliche Beständigkeit gegenüber verdünnter Salzsäure ausgezeichnet sind. Aus diesem Umstande darf man wohl mit einer gewissen Berechtigung folgern, dafs die Alterserscheinungen des Aluminiumhydroxyds nicht allein auf den Änderungen des physikalischen Zustandes beruhen, wie sie das Hydrogel aufweist, sondern dafs immer chemische Veränderungen in der Konstitution der Moleküle mitwirken. Die einfachste Vorstellung ist die, dafs die wasserreichen Hydratkomplexe des Aluminiumhydroxyds allmählich unter Wasserverlust und Kondensation verschiedener Moleküle, wobei die reaktionsfähigen Hydroxylgruppen eingebüfst werden, sich umwandeln in schwerer angreifbare, hochmolekulare Oxydhydrate.

In viel auffälligerer Weise findet man diese Änderungen im Verhalten auch der gelösten Hydroxyde bei den Elementen der vierten Gruppe des periodischen Systems, bei denen die Beeinflussung der analytischen Eigenschaften manchmal derart ausgeprägt ist, dafs dadurch die Gegenwart neuer Elemente dem Beobachter vorgetäuscht wurde. Auch das Fehlen guter quantitativer Trennungsmethoden besonders für Titan, Zirkon und Thor hängt wohl damit zusammen, dafs den Lösungen ihrer Salze nie eine einheitliche Base zugrunde liegt.

An der Zinnsäure wurde die Erscheinung der Isomerie überhaupt zum ersten Male im Jahre 1812 von Berzelius beobachtet. Da aber damals noch der Satz: „Gleiche Zusammensetzung, gleiche Eigenschaften“ als Axiom galt, so vermutete Berzelius, dafs die beiden Oxydhydrate des Zinns, die er durch Fällung von Zinnchlorid mit Natronlauge und durch Oxydation von Zinn mit Salpetersäure erhalten hatte, zwei verschiedene Oxydationsstufen des Metalls darstellten. Durch eine im gleichen Jahre von Davy ausgeführte Untersuchung wurde diese Ansicht als Irrtum nachgewiesen, so dafs man in der Folge von zwei Modifikationen der Zinnsäure redete. Während aber die später so zahlreich in der organischen Chemie entdeckten Isomeriefälle, die das Axiom „gleiche Zusammensetzung, gleiche Eigenschaften“ zu Fall brachten, durch die Strukturchemie ihre völlige Erklärung fanden, ist in diesem Sinne das Problem der Zinnsäuremodifikationen bis heute noch nicht gelöst.

Stark saure Zinnchloridlösungen und stark alkalische Natriumstannatlösungen sind vollkommen beständig. Dagegen ist das Hydrosol oder Hydrogel der normalen Zinnsäure gegenüber verdünnten, besonders gegenüber fast neutralen Flüssigkeiten unbeständig und wandelt sich in die Metazinnsäure um. Diese Veränderung erfolgt, wie van Bemmelen nachwies [1]), ganz gleichmäfsig, ohne dafs zu einem bestimmten Zeitpunkt eine einheitliche chemische Verbindung vorliegt. Aber auch die auf irgend einem Wege bereitete Metazinnsäure vermag sich noch weiter unter Dehydratation umzuwandeln. Das ist natürlich der Grund, weshalb für die beiden Isomeren nicht bestimmte Strukturformeln aufgestellt werden können.

Die Hauptunterschiede beider Modifikationen sind folgende: Die normale Zinnsäure ist löslich in Natronlauge und in Salzsäure, nicht aber die Metazinnsäure. Die letzte nimmt jedoch beim Erwärmen mit Salzsäure oder Natronlauge kleine Mengen dieser Sub-

1) Rec. trav. ch. P.-B. 7, 98 (1888).

stanzen auf und ist dann in reinem Wasser löslich. Diese Lösungen von sogenanntem Metazinnchlorid und Natriummetastannat werden durch weiteren Elektrolytzusatz, also auch von Salzsäure oder Natronlauge, wieder ausgefällt. Sie zeigen also in charakteristischer Weise die Eigenschaften amphoterer Kolloide: Einerseits ist die elektrolytfreie Substanz in Wasser nicht löslich, sie vermag aber geringe Säuren- und Basenmengen zu binden und diese wahrscheinlich hochmolekularen Komplexe senden Ionen in Lösung, wodurch die Kolloidteilchen selbst eine Ladung annehmen und in Lösung gehen; andererseits können für diese letzten die Ionen überschüssiger Säure oder Lauge als Kondensationskern dienen, sie elektrisch neutralisieren und so wieder ausfällen.

Den Molekülen der normalen Zinnsäure wird man im ersten Augenblick vielleicht die Konstitution $[Sn(OH)_6]H_2 . xH_2O$ zuschreiben dürfen, da J. Bellucci und N. Parravano die Konstitution ihrer Alkalisalze zu $[Sn(OH)_6]Na_2$ oder $[Sn(OH)_6]K_2$ bestimmt haben [1]). Aber aus Lösungen abgeschieden, unterliegt die normale Zinnsäure ihrer Gelnatur entsprechend sofortigen Veränderungen. Charakteristisch ist jedoch, dafs sie viel langsamer Wasser verliert als die Metazinnsäure und mit Salzsäure das Hydrolysengleichgewicht, das Zinntetrachlorid und Wasser ergeben, vollkommen zurückbildet [2]). Ihre Moleküle müssen daher im Gegensatz zu denen der Metazinnsäure immer noch eine verhältnismäfsig einfache Struktur bewahren und Hydroxylgruppen enthalten, die durch Chlor substituierbar sind, sowie Wasserstoff, der durch Alkalimetalle ersetzbar ist. Auf der relativen Beständigkeit dieser reaktionsfähigeren Atomgruppierungen, die der normalen Zinnsäure zugrunde liegen, beruht wohl die Berechtigung von einer Isomerie mit der Metazinnsäure zu reden, wenn auch definierte chemische Verbindungen nicht fafsbar sind und beide Isomeren kontinuierlich ineinander übergehen können.

Auch der Verlauf der Hydrolyse des Zinntetrachlorids ist schon mehrfach untersucht worden. Dieses Salz sendet jedenfalls keine zinnhaltigen Kationen in Lösung und besitzt im wasserfreien Zustand wie auch in sehr konzentrierten Lösungen, z. B. in den geschmolzenen Hydraten, keine Leitfähigkeit. Ob aber in verdünnten Lösungen zinnhaltige Anionen angenommen werden dürfen, ist nicht ausgeschlossen. Die Leitfähigkeit solcher Lösungen ist hauptsächlich durch die Hydrolysenprodukte verursacht und nimmt nur sehr langsam mit der Zeit zu.[2])

1) Zeitschr. Anorg. Ch. 45, 142 (1905).
2) Zeitschr. Anorg. Ch. 23, 1 (1900).

Da aber schon gleich zu Anfang ziemlich bedeutende Leitfähigkeitswerte auftreten, müfste das elektrisch neutrale Zinnchlorid schon im ersten Augenblick eine beträchtliche hydrolytische Spaltung erleiden, die dann langsam fortschreiten sollte. Daher ist es vielleicht richtiger, die Anfangswerte der Leitfähigkeit durch die Ionen eines Zinnchloridhydrats, das als Säure wirkt, zu erklären.

Die weiterhin erfolgende Spaltung wäre anfzufassen als Substitution der Chloratome in den Anionen dieser Säure durch Hydroxylgruppen, und in der Tat gelang es auch P. Pfeiffer[1]) das erste Produkt der Hydrolyse als Ätheradditionsverbindung zu fassen von der Zusammensetzung $SnCl_3OH . H_2O . (C_2H_5)_2O$, das vielleicht in Beziehung steht zu einer Säure $[SnCl_3(OH)_3]H_2$. Die Vielheit der in den Zinnchloridlösungen enthaltenen Hydrolysenprodukte, unter denen z. B. auch Chlorozinnsäure $SnCl_6H_2$ nachgewiesen wurde, macht es natürlich unmöglich, das Gleichgewicht auf Grund des Massenwirkungsgesetzes zu untersuchen und rationelle Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeiten aufzustellen.

Bisher waren von den Derivaten der ganz schwachen anorganischen Basen allein die Stanniverbindungen genauer untersucht worden, so dafs man zu den hier mitgeteilten Anschauungen über die Isomerie der zugrunde liegenden Zinnsäuremodifikationen gelangen konnte und damit die Ursache ihres wechselnden analytischen Verhaltens auffand. Diese Resultate sind daher wertvoll für die Deutung von Erscheinungen bei den anderen schwächsten Basen.

Die Isomerie der Dioxyde trifft man auch beim Titan wieder an. Die sogenannte „Titansäure“ hat charakteristisch basische Eigenschaften, wie K. A. Hofmann und Geisow nachwiesen.[2]) Aus ihren Salzen, Sulfat oder Chlorid wird in der Kälte durch Alkalilauge ein Hydroxyd als gequollener Niederschlag ausgefällt, der zunächst in Säuren wieder löslich ist, mit der Zeit aber und besonders beim Erwärmen diese Fähigkeit einbüfst. Vollkommen anders verhält sich die Metatitansäure, die als weifses Pulver beim Kochen saurer Titansalzlösungen ausfällt. Sie ist in Säuren ganz unlöslich. Aber charakteristisch ist auch in diesem Falle, dafs die Fällung der Metatitansäure durch Kochen nie vollständig ist und man eine essigsaure Titansulfatlösung mindestens 24 Stunden lang im Sieden erhalten mufs, um eine einigermafsen befriedigende Ausbeute zu erzielen.

---

1) Ber. 38, 2466 (1905).

2) Inaug.-Diss. von H. Geisow, München 1902.

Der Verlauf der hydrolytischen Spaltung des Titanchlorids wurde schon von Wl. von Kowalevsky[1]) untersucht. Darnach erfolgt beim Zusammengeben von Titantetrachlorid und Wasser bei Zimmertemperatur unter heftiger Reaktion eine Zersetzung, die aber noch weit von der vollkommenen Hydrolyse entfernt ist. Im Gegensatz zum Zinnchlorid ist auffällig, dafs dieses Gleichgewicht sich mit der Zeit nicht mehr ändert. Erhitzt man aber eine solche Lösung auf 100°, so erhöht sich ihre Leitfähigkeit fast bis auf einen Wert, der ihrem Gasamtchlorgehalt in Form von Salzsäure entspricht. Bei dieser Erscheinung handelt es sich nicht um eine einfache Verschiebung des bei 18° bestehenden Gleichgewichtszustandes. Denn beim darauffolgenden Abkühlen der Lösung wird die abgeschiedene Metatitansäure nicht mehr von der Salzsäure angegriffen. Es bestehen also ähnliche Verschiedenheiten zwischen den beiden Titansäuremodifikationen wie zwischen den beiden Formen der Zinnsäure mit dem Unterschied jedoch, dafs die normale Titansäure leichter in die Metaform übergeht, während die gewöhnliche Zinnsäure in nicht allzu schwach sauren Lösungen auch bei 100° noch beständig ist.

Das bestätigten auch meine Beobachtungen. Denn die Versuche, ein reines Hydrogel der normalen Titansäure herzustellen, schlugen fehl, da das aus Titansulfatlösung mit Ammoniak abgeschiedene Titanhydroxyd schwer elektrolytfrei zu erhalten war und sich zu schnell auch bei niedriger Temperatur in die pulverförmige Metatitansäure umwandelte. Daher war es auch nicht möglich zu prüfen, ob beim Auflösen des Gels der normalen Titansäure in Salzsäure, wie im Falle der Zinnsäure das hydrolytische Gleichgewicht des Titanchlorids mit Wasser zurückgebildet wird oder ob die Titansäure nur kolloidal in Lösung geht, ohne die elektrolytischen und osmotischen Eigenschaften der Salzsäure erheblich zu beeinflussen.

Auch das analytische Verhalten von Zirkonchloridlösungen ist Schwankungen unterworfen, die besonders in der leichteren oder schwereren Fällbarkeit durch Oxalsäure zum Ausdruck gelangen. Diese Unterschiede brachten L. Svanberg zu dem Glauben, im norwegischen Zirkon eine neue Erde, die er Norerde nannte, neben Zirkonerde gefunden zu haben.[2]) Er schrieb ihr ein geringeres Atomgewicht zu und gab an: Die Norerde ist nicht fällbar durch schwefelsaures Kali und ihr Salz mit Oxalsäure ist leichter löslich als das

1) Zeitschr. Anorg. Ch. 25, 189 (1900).
2) Berzelius, Jahrbuch, 25, 149 (1846).

der Zirkonerde. Dann behauptete Sjögren im Katapleït von Lamö eine der Zirkonerde gleichende Erde gefunden zu haben,[1]) die sich von dieser wieder hauptsächlich dadurch unterscheiden sollte, dafs ihre saure Lösung weder durch Oxalsäure noch Ammonoxalat gefällt würde.

Berlin wies darauf aber nach,[2]) dafs die Fällung auch der gewöhnlichen Zirkonerde durch Oxalsäure nie vollständig ist und hauptsächlich durch überschüssige Säure verhindert wird. Es gelang ihm nicht durch fraktionierte Fällung mit Oxalsäure Erden von verschiedenem Äquivalentgewicht zu erhalten. Damit war es wahrscheinlich gemacht, dafs Svanberg und Sjögren durch das komplizierte analytische Verhalten der Zirkonerde irregeführt worden waren.

Ich fand nun, dafs die analytischen Eigenschaften von Zirkonchloridlösungen, die ich im einzelnen später mitteilen werde, hauptsächlich von dem Alter der Lösungen abhängen und dafs die in ihnen stattfindenden Reaktionen, welche die Änderung des analytischen Verhaltens bedingen, durch überschüssige Salzsäure gehemmt werden können. Versetzt man Zirkonchloridlösungen mit starker Salzsäure, so scheidet sich in der Kälte ein Produkt der hydrolytischen Spaltung, das gut krystallisierende Oxychlorid von der Zusammensetzung $ZrOCl_2 . 8H_2O$ aus. Die salzsäurefreien wäfsrigen Lösungen geben dagegen beim Konzentrieren keine kristallinischen Abscheidungen. Löst man aber das kristallwasserhaltige, gewöhnliche Zirkonoxychlorid in Alkohol auf, so läfst sich mit Äther das Produkt einer noch weiter gehenden hydrolytischen Spaltung, wenigstens in amorpher Form als weifses Pulver ausfällen, dem im wasserfreien Zustande die Formel $Zr_2O_3Cl_2$ zukommt.[3])

Jedenfalls ist also das Zirkonoxychlorid in wäfsriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten, und ich fand in der Tat, dafs mit der Änderung der analytischen Eigenschaften der Lösungen eine Zunahme der Hydrolyse parallel geht; sie führt aber bei gewöhnlicher Temperatur nur bis zur Bildung des Endemann'schen Chlorides, dessen Formel man ja auch einfacher, da nichts über die Anzahl der gebundenen Wassermoleküle bekannt ist, ZrO(OH)Cl schreiben kann. Dafs die Hydrolyse zunächst nicht fortschreitet, scheint seinen Grund darin zu haben, dafs diese Verbindung als hochkomplexes Molekül oder nur kolloidal in Lösung enthalten ist. Dieses ergibt sich aus

---

1) Journ. f. prakt. Ch. 55, 298 (1852).
2) Journ. f. prakt. Ch. 58, 145 (1853).
3) Endemann, Journ. f. prakt. Ch. 11, 219 (1875).

der Kleinheit der osmotischen Konstanten der hydrolytisch gespaltenen Lösungen.

Aber offenbar liegt hier kein wahres Gleichgewicht vor. Beim Erwärmen geht die Hydrolyse noch weiter, und beim Wiederabkühlen ist der frühere Gleichgewichtszustand nicht mehr erreichbar. Gleichzeitig findet bei Temperaturzunahme die Änderung der analytischen Eigenschaften der Lösung in derselben Richtung noch weiter statt, wie sie auch bei gewöhnlicher Temperatur zugleich mit der fortschreitenden Hydrolyse erfolgt. Vielleicht liegt daher die Ursache der Verschiedenheit in den analytischen Reaktionen nicht so sehr in der mehr oder minder weit vorgeschrittenen hydrolytischen Spaltung, sondern steht im Zusammenhange mit der irreversibeln Änderung, die bei höherer Temperatur schneller stattfindet.

R. Ruer wies nun in der Tat nach [1]), dafs neben der Hydrolyse noch eine allmähliche Umwandlung des normalen Zirkonhydroxyds in eine Metaform stattfindet. Die Gegenwart dieser Modifikation verursacht das abweichende analytische Verhalten der gealterten Zirkonoxychloridlösungen. Auch diese beiden Isomeren, das normale und das Metazirkonhydroxyd sind jedenfalls keine einheitlichen chemischen Verbindungen [2]), aber ihre Verschiedenheiten dürften dennoch durch Unterschiede in der chemischen Konstitution der zugrunde liegenden Molekülarten verursacht sein.

Das gewöhnliche Zirkonhydroxyd nämlich verwandelt sich beim Erhitzen, wie Ruer zeigte, unter lebhaftem Erglimmen in Zirkonerde, während die Entwässerung des Metahydrates ohne Wärmetönung erfolgt. Der Minimalwert der Umwandlungswärme (die Reaktionstemperatur liegt bei ungefähr 300°) beträgt 9,2 cal. pro 1 g Zirkondioxyd. Diese bedeutende Differenz im Energiegehalt der beiden Hydroxyde berechtigt uns zu der Annahme, dafs eine chemische Verschiedenheit vorliegt.

Die analytischen Reaktionen des reinen Metazirkonhydroxyds entsprechen vollkommen denen der Metazinnsäure. Es bildet mit Salzsäure ein Metazirkonchlorid von schwankendem, aber kleinem Chlorgehalt; dieses ist in reinem Wasser löslich, wird aber durch Zusatz von Elektrolyten ausgefällt, z. B. auch durch überschüssige Salzsäure.

Nur in der Umwandelbarkeit der beiden Zirkonhydroxydmodifikationen besteht ein gradueller Unterschied gegenüber den zwei

1) Zeitschr. Anorg. Ch. 42, 87 (1904). — 43, 282 (1905).

2) van Bemmelen, Zeitschr. Anorg. Ch. 45, 83 (1905).

Zinnsäuren. In beiden Fällen wird die Überführung des normalen Hydroxyds in die Metaform durch Salzsäure gehemmt, bei der Zinnsäure aber so beträchtlich, dafs die Hydrolyse des Zinnchlorids zu einem wahren Gleichgewichtszustand führt, der von beiden Seiten erreicht werden kann. Beim Zirkonhydroxyd dagegen findet gleichzeitig mit der Hydrolyse schon eine allmähliche Umwandlung in die Metaform statt, so dafs die Reaktion unter gleichen Bedingungen nur teilweise umkehrbar ist, wie ich auch durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf kalt bereitetes, überschüssiges Zirkonhydroxyd nachwies. Wohl aber kann man Metazirkonchlorid durch sehr langes Kochen mit konzentrierter Salzsäure in das beim Erkalten sich ausscheidende gewöhnliche Zirkonoxychlorid von der Zusammensetzung $ZrOCl_2$ zurückverwandeln. Also ist auch die Wiederüberführung der Metaform in die normale bei der Zirkonverbindung leichter als bei der Zinnsäure, da diese bekanntlich nur durch geschmolzenes Alkali in die normale Säure in Form von Alkalistannat verwandelt werden kann.

Den Zirkonverbindungen stehen in ihrem analytischen Verhalten die Thorsalze am nächsten. Hier findet man die Isomerie der Dioxyde sogar bei den wasserfreien Verbindungen wieder. Das normale Thoroxyd, das z. B. beim Glühen des Hydroxydes erhalten wird, wird nur von konzentrierter Schwefelsäure angegriffen. Von ihm leiten sich ein leicht lösliches Chlorid und Nitrat und schwer lösliche Sulfate ab. Glüht man aber Thoroxalat, so erhält man ein Oxyd, das ein höheres spezifisches Gewicht besitzt als das normale. Dieses Metaoxyd bildet beim Eindampfen mit Salz- oder Salpetersäure einen Firnis, der in reinem Wasser zu einer opaleszenten Flüssigkeit löslich ist. Aus derartigen Lösungen fällen Säuren Niederschläge von Metathorchlorid oder -nitrat aus mit nur geringem Gehalt an Salz- oder Salpetersäure.

Bahr glaubte daher,[1]) als er bei der Untersuchung eines neuen orthitähnlichen Minerals von Rönsholm diese Beobachtung machte, ein neues Element gefunden zu haben, dem er den Namen Wasium beilegte. Doch überzeugte er sich bald von seinem Irrtum[2]) und erkannte, dafs es sich bei seiner Beobachtung um eine Isomerie der Dioxyde wie im Falle der Zinnsäuren handelte.

Charakteristisch ist im Gegensatz zum Zirkon und auch zum Zinn die noch gröfsere Beständigkeit des normalen Thoriumhydroxyds.

1) Ann. d. Phys. 119, 572 (1862).
2) Ann. d. Chem. 132, 227 (1864).

So führt die beim Auflösen von Thorchlorid in Wasser eintretende hydrolytische Spaltung zu einem wahren Gleichgewichtszustand. Denn beim Abdunsten einer stark salzsäurehaltigen Lösung gewinnt man das Salz als strahlige Masse von der Zusammensetzung $ThCl_4 . 8H_2O$ zurück.[1]) Die Umkehrbarkeit der hydrolytischen Dissoziation bei gewöhnlicher Temperatur ist dem Zinn- und Thorchlorid gemeinsam. Kristallisierte Hydrolysenprodukte lassen sich nicht aus wäfsriger Lösung gewinnen; wohl aber erhielten Rosenheim und Schilling[2]) aus alkoholisch-salzsaurer Lösung als Hauptprodukt das Oxychlorid $Th(OH)_2Cl_2 . 8H_2O$, aus dessen Mutterlauge Kristalle von der Zusammensetzung $ThCl_4 . 9H_2O$ und schliefslich noch ein feinkristallinisches Pulver, das ungefähr der Formel $ThOHCl_3 . 11H_2O$ entsprach.

Ich ging bei meinen Untersuchungen von dem normalen Thoriumhydroxyd aus, das ich durch Fällen einer Thornitratlösung mit Ammoniak erhielt. Auffällig war, dafs es elektrolytfrei gewaschen und dann mit verdünnter, zur Lösung nicht ausreichender Salzsäure behandelt, noch nach Monaten sein flockiges Aussehen bewahrte, während alle anderen von mir untersuchten Hydroxyde auch unter Wasser Alterungserscheinungen aufwiesen und pulverförmig wurden. Durch die Einwirkung der Salzsäure entstand eine Lösung mit sehr geringem Chlorgehalt im Verhältnis zur Menge der aufgelösten Thorerde; aber auch beim Ausschütteln mit Baryumsulfat, das nach Vanino zur Abscheidung typischer Kolloide hervorragend geeignet ist,[3]) wurde nur ein Teil der überschüssigen Thorerde ausgefällt. Die Zusammensetzung der Lösung (auf 1 Molekül $ThO_2$ nur 0,750 Atome Chlor) könnte den Anschein erwecken, als wenn in ihr Metathoroxychlorid enthalten gewesen wäre. Dem widersprach aber ihr Verhalten gegenüber Salzsäure, welche eventuell vorhandene Metathorerde hätte ausfällen müssen. Vielmehr ergab sich aus der Änderung der Leitfähigkeit, dafs die Salzsäure zum gröfsten Teil von der überschüssigen Base gebunden wurde. Also ist in der Tat das Gleichgewicht der hydrolytischen Spaltung des Thoriumchlorides auch in verdünnter Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur umkehrbar infolge der Beständigkeit des normalen Hydroxyds.

Bei der Einwirkung der Salzsäure auf das Hydrosol des Thoriumhydroxyds wurden noch einige interessante Beobachtungen gemacht:

---

1) Berzelius, Jahrbuch 10, 98.
2) Ber. 33, 977 (1900).
3) Ber. 35, 662 (1902). — 37, 3620 (1904).

Zunächst wurde die Säure ziemlich schnell aufgenommen; später konnte ich die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit bequem verfolgen, und nachdem die Zusammensetzung der Lösung das Verhältnis von Chlorwasserstoff zu Thorerde wie 2 zu 1 überschritten hatte, wurde die noch weiter zugefügte Salzsäure nur mehr schwach gebunden. Einer Verbindung, der wasserfrei die Formel $ThOCl_2$ zukommt, dürfte daher im hydrolytischen Dissoziationsgleichgewicht des Thorchlorids eine Hauptrolle zukommen. Sie entspricht auch dem von Rosenheim und Schilling aus alkoholischer Lösung erhaltenen Hauptprodukt $Th(OH)_2Cl_2 . 8H_2O$.

Die Beobachtungen über den zeitlichen Verlauf der Salzbildung aus kolloidalem Thorhydroxyd und Salzsäure, die ich bei $0^0$ und $25^0$ verfolgte, sind leider einer Berechnung auf Grund des Prinzips der Massenwirkung bei Reaktionsgeschwindigkeiten nicht zugänglich, da jedenfalls auch hier verschiedene Hydrolysenprodukte auftreten und noch nichts bekannt ist über eine eventuelle Beteiligung der Thorsalze an der Stromleitung.

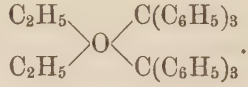
Eine Frage nun drängt sich überall auf bei Untersuchung der Hydrosole der verschiedenen Hydroxyde. Unabhängig von dem mehr basischen oder sauren Charakter, den wir ihnen zuschreiben beim Vergleich der Beständigkeit ihrer Salze, werden sie sämtlich von kleinen Säure- oder kleinen Alkalimengen in Lösung gehalten; verschieden verhalten sie sich nur gegenüber einem Überschufs dieser Elektrolyte, je nachdem sie zur Salzbildung geeignet sind wie die normalen Modifikationen oder wie die Metaformen diese Fähigkeit eingebüfst haben. Als Kolloide haben alle diese Hydroxyde amphotere Natur, jene die in wäfsriger Lösung nur mit Säuren Salze bilden wie Titansäure, Zirkon- und Thorerde, Eisenhydroxyd, solche die gleichzeitig gegenüber Alkalien Anionen in Lösung zu senden vermögen wie $AlO_2'$ und $Sn(OH)_6''$ und auch die Kieselsäure, die nur als Säure ziemlich unbeständige Salze bildet.

Offenbar sind die Verbindungen der Kolloide mit den kleinen Säure- oder Alkalimengen, die durch ihre Fähigkeit, Ionen abzuspalten, den Solzustand erhalten und die Koagulation des Gels verhindern, anderer Art als normale Salze, die aus Säure und Base unter Wasserabspaltung entstehen. Suchen wir nach einer Antwort auf die Frage nach der Natur dieser Bindungen, so müssen wir berücksichtigen, dafs in den hochkomplexen Molekülen, die alle diese mehr oder weniger kondensierten Oxyde darstellen, die Eigenschaften der Zentralatome maskiert sind. Daher ist es vielleicht nicht unberechtigt

den Sauerstoff, den gemeinsamen Bestandteil dieser Körperklasse, als den Sitz der Kräfte zu betrachten, welche die Säure oder das Alkali binden.

Eine solche Auffassung entbehrt nicht mehr der Grundlage, seit A. v. Baeyer und V. Villiger nachgewiesen haben[1]), dafs alle Klassen sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen Säuremoleküle addieren können in ähnlicher Weise wie stickstoffenthaltende Verbindungen. In der anorganischen Chemie darf man in den meisten Fällen das Auftreten solcher Oxoniumsalze nicht erwarten: Kann das Metall als Kation in Lösung existieren, so reagiert das Metallhydroxyd mit der Säure in bekannter Weise, indem nur Wasser gebildet wird; aber auch nicht dissoziierende Salze wie Zinnchorid und vielleicht Thoriumchlorid können sich bilden aus den Hydroxyden durch Substitution von Hydroxylgruppen durch Chlor. Fehlen aber reaktionsfähige Hydroxylgruppen, indem sie durch ihre Stellung in einem hochkomplexen Molekül analytisch maskiert sind, so wird zunächst Säure addiert werden unter Bildung eines Oxoniumsalzes, das mehr oder weniger beständig ist, je nach dem molekularen Bau, der gröfseren oder geringeren Aufspaltbarkeit des Hydroxyds.

In gleicher Weise kann man die Bindung von kleinen Alkalimengen durch kolloidale Hydroxyde auffassen, da der vierwertige Sauerstoff nicht nur basische, sondern auch saure Eigenschaften besitzt. Solche betätigt er nach A. v. Baeyer[2]) in der Ätherverbindung des Gomberg'schen Triphenylmethyls:



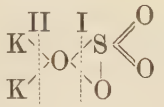
Auch P. Walden[3]) hat durch physikalisch-chemische Messungen die amphotere Natur der Verbindungen mit vierwertigem Sauerstoff nachgewiesen.

Nehmen wir eine allgemeinere Tendenz des Sauerstoffs an, durch den Übergang in den vierwertigen Zustand saure oder alkalische Komplexe zu binden, so müssen wir eine derartige Vereinigung vor allem erwarten bei zwei Oxyden von entgegengesetztem Charakter, also zwischen einem basischen Oxyd und einem Säureanhydrid.

---

1) Ber. 34, 2679. 3612 (1901). — 35, 1201 (1902).
2) Ber. 35, 1202 (1902).
3) Ber. 34, 4199 (1901). — 35, 1768 (1902).

Damit erkennen wir die Berechtigung der älteren Formulierung für die Salze der Sauerstoffsäuren an, z. B. $K_2O . SO_3$, die strukturchemisch aufgelöst vielleicht durch die Formel



dargestellt würde. Die Linie I stellt die Dissoziation in die beiden Oxyde dar. Dagegen zerfällt ein solches Salz in einem dissoziierend wirkenden Lösungsmittel in Ionen (Linie II), wobei sich das Anion sofort umlagern wird:

Von dieser Annahme ausgehend, dafs eine Isomerie möglich ist zwischen zwei Salzen, die aus den gleichen Komponenten, aber in einem verschiedenen Medium gebildet werden, stellte ich einige Versuche an über Salzbildung in Eisessig und in Essigsäureanhydrid. P. Walden[1]) hat die Diëlektrizitätskonstanten beider Lösungsmittel verglichen mit den elektrolytischen Dissoziationsgraden des in ihnen aufgelösten Tetraaethylammoniumjodids. Dabei erwies sich Essigsäureanhydrid als gutes Ionisierungsmittel, Essigsäure besafs dieselbe Fähigkeit nur in äufserst geringem Grade.

| | $DEK_{20^0}$ | $\alpha_{v=2000}$ |
|---|---|---|
| Es war nämlich für Essigsäureanhydrid | 17,9 | 84 % |
| für Eisessig | 6,46 | 9 % |

So erhielt ich auch durch Einwirkung beider Substanzen auf Wismutoxyd zwei verschiedene Acetate, die im ersten Augenblick die Zusammensetzung $Bi_2O_3 . 3(CH_3 . CO)_2O$ hatten. Beide spalteten weiter Essigsäureanhydrid ab und gingen über in das Acetat $BiO(CO_2 . CH_3)$, das aus Essigsäureanhydrid kristallisierte Produkt jedoch so schnell, dafs schon nach einer Stunde das Molekularverhältnis der beiden Oxyde gleich 1 : 2,4 war. Das aus Eisessig erhaltene Wismuttriacetat dagegen ist an trockener Luft vollkommen beständig und spaltet erst über Kali im Vakuum Essigsäureanhydrid ab und zwar bei gewöhnlicher Temperatur nur aufserordentlich langsam.

Ob die Deutung im Sinne der obigen Anschauungen, die mich zu dieser Untersuchung bewogen, wirklich zutrifft, ist natürlich hiemit

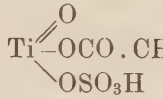
1) Zeitschr. Phys. Chem. 54, 222 (1906)

noch nicht sichergestellt. Jedenfalls ist auffällig, dafs gerade in dem stärker ionisierend wirkenden Lösungsmittel das unbeständigere Produkt gebildet wird.

Auch die Einwirkung von Eisessig und Essigsäureanhydrid auf Antimontrioxyd zeigt Verschiedenheiten. Mit dem zweiten Stoffe entsteht eine sehr unbeständige Verbindung. Heifser Eisessig dagegen löst Antimontrioxyd auf und aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten ein weifses Pulver aus, welches mehr Essigsäureanhydrid enthält und dieses bedeutend langsamer abspaltet, ähnlich dem Wismuttriacetat aus Eisessig.

Beide Lösungsmittel reagieren ferner mit Bleidioxyd unter Bildung des gleichen Bleitetraacetats.

Weiterhin wurde die Einwirkung des Eisessigs auf das Salz einer schwachen Base, nämlich Titansulfat untersucht. Gieſst man eine konzentrierte wäfsrige Lösung von Titanschwefelsäure in überschüssigen Eisessig ein, so fällt ein pulveriger weifser Niederschlag aus, der zunächst ungefähr die Zusammensetzung



besitzt. Gewöhnlich ist der Schwefelsäuregehalt allerdings schon etwas kleiner, als dieser Formel entspricht, und besonders bei weiterer Einwirkung von Eisessig wird auch der zweite Schwefelsäurerest allmählich verdrängt. Für den analytischen Chemiker ist diese Reaktion deshalb von Wert, weil die Fällung bei Anwendung von überschüssigem Eisessig quantitativ stattfindet und deshalb zur Trennung verwendet werden kann. Bekanntlich sind die Ferriacetate in Eisessig löslich, und die gewöhnliche Trennung des Titans und Eisens wird durch Kochen von verdünnt essigsaurer Titansulfatlösung ausgeführt, eine Operation, die sehr zeitraubend ist und doch nie zur vollständigen Abscheidung der Metatitansäure führt.

# Experimenteller Teil.

## A. Hydrolytische Erscheinungen an Salzen schwacher anorganischer Basen.

### Tonerde.

#### Wasserhaltiges Aluminiumchlorid.

Darstellung und Analyse. Eine Lösung von gewöhnlichem Alaun wurde in der Siedehitze mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag zweimal mit heifsem, ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, vom Filter in einen Rundkolben gespült und dazu destilliertes Wasser und etwas Ammoniak hinzugegeben. Dann wurde der Kolbeninhalt kurz aufgekocht, das Tonerdehydrogel wieder auf einem Filter gesammelt und heifs ausgewaschen. Diese Operationen wiederholte ich abwechselnd fünfmal; löste dann die ganze Menge des Hydroxyds in Salzsäure auf und fällte die siedende Flüssigkeit wieder mit Ammoniak. Mit dem Niederschlag verfuhr ich wie nach der ersten Fällung und erreichte so, dafs nach fünfmaligem Aufkochen im Rundkolben und Auswaschen mit heifsem, ammoniakhaltigem Wasser der Rückstand des eingedampften Filtrats nicht mehr Ammonsulfat oder Kaliumsulfat enthielt. Natürlich blieb nach dem Eindampfen immer Tonerde als Rückstand zurück, die in dem Waschwasser kolloidal gelöst war, so dafs auf diesem Wege Verluste entstanden. Darauf wurde das Hydrogel noch einige Male mit reinem, heifsem Wasser gewaschen, um das anhaftende Ammoniak möglichst zu entfernen.

Das so vorbereitete Tonerdegel trug ich in reine, rauchende Salzsäure ein, die sich in einer Drechsel'schen Waschflasche befand,

und sättigte dann die durch Kochsalz-Eismischung gekühlte konzentrierte Aluminiumchloridlösung mit Chlorwasserstoffgas. Dabei schied sich reines, wasserhaltiges Aluminiumchlorid aus in feinen Kristallprismen [1]). Sie wurden auf einem Neubauertiegel gesammelt und mit gekühlter, rauchender Salzsäure ausgewaschen; durch Absaugen entfernte ich die Hauptmenge des Wassers und der anhaftenden Salzsäure. Weiter wurden die Kristalle über Schwefelsäure auf einem Uhrglase aufbewahrt und nach erreichter Gewichtskonstanz analysiert.

Die erste Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dafs die Tonerde mit Ammoniak in der Siedehitze gefällt und im Filtrat nach dem Wegkochen des Ammoniaks und Ansäuern mit Salpetersäure die Salzsäure mit Silbernitrat bestimmt wurde. Die zweite Analyse machte ich, indem ich zunächst in der mit Salpetersäure versetzten Lösung das Chlor und dann im Filtrat die Tonerde bestimmte. Das drittemal dampfte ich die in einem Tiegel mit Wasser versetzte Substanz zur Trockne und dann noch zweimal nach Zusatz von Salpetersäure; das Nitrat wurde darauf vorsichtig erhitzt und auf diesem Wege nur die Tonerde bestimmt.

So gaben:

I. 0,3164 g Substanz: 0,0674 g $Al_2O_3$ und 0,5616 g AgCl
II. 0,4437 g „ 0,0948 g „ „ 0,7936 g „
III. 0,3723 g „ 0,0786 g „

| Danach ergibt sich: | | % $Al_2O_3$ | % Cl |
|---|---|---|---|
| Berechnet für $AlCl_3.6H_2O$: | | 21,16 | 44,03 |
| Gefunden: | I. | 21,30 | 43,88 |
| | II. | 21,37 | 44,22 |
| | III. | 21,11 | — |

Bestimmung der durch Aluminiumchlorid verursachten Gefrierpunktserniedrigung. Um Anhaltspunkte zu gewinnen über den Betrag der Spaltung des gelösten Aluminiumchlorids infolge elektrolytischer und hydrolytischer Dissoziation wurde die durch dieses Salz bewirkte Gefrierpunktserniedrigung $\Delta$ für verschiedene Konzentrationen bestimmt. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Beckmann'schen Thermometers, dessen Skala in hundertstel Grade geteilt war, aber noch die Schätzung von tausendstel Graden gestattete.

Die Konzentrationen sind in der Folge immer angegeben durch die Anzahl der Grammoleküle oder Grammäquivalente in einem

1) L. M. Dennis, Zeitschr. Anorg. Chem. 9, 339 (1895).

Liter Lösung und bezeichnet mit dem in eckige Klammern gefafsten Symbol des gelösten Stoffes. So bedeutet [$^1/_3$ $AlCl_3$] die Äquivalentkonzentration oder Normalität einer Aluminiumchloridlösung. Aus diesen Zahlen berechnet man mit Hilfe der in Wasser als Lösungsmittel stattfindenden molekularen Gefrierpunktserniedrigung von 1,84° den isotonischen Koeffizienten i mittels der Formel: $i = \frac{\Delta}{1{,}84 \,.\, [AlCl_3]}$. Diese Zahl bedeutet das Verhältnis der Summe aller wirklich vorhandenen Moleküle, also der Dissoziationsprodukte und der undissoziierten Substanz, zu der nach dem theoretischen Molekulargewicht berechneten Anzahl von Molekülen. Meine Resultate gebe ich in folgender Tabelle wieder:

| $[AlCl_3]$ | $\Delta$ | i |
|---|---|---|
| 0,0721 $\frac{\text{g-Mol.}}{1000\ \text{cm}^3}$ | 0,421° | 3,17 |
| 0,0384 „ | 0,232° | 3,28 |
| 0,0236 „ | 0,143° | 3,29 |

**Mit Tonerdehydrogel gesättigte Lösung von verdünnter Salzsäure.**

Herstellung und Analyse. Gewöhnlicher Alaun wurde durch Umkristallisieren gereinigt. Aus der Lösung des Salzes wurde in der Siedehitze mit Ammoniak das Aluminiumhydroxyd gefällt und dieses wie zur Darstellung des Aluminiumchlorids zunächst durch Auswaschen auf dem Filter und mehrmaliges Aufkochen im Rundkolben mit ammoniakhaltigem Wasser gereinigt. Nachdem das Alkali möglichst entfernt war, löste ich das Hydrogel in einer Salzsäuremenge auf, die gerade zur Lösung hinreichte, und fällte dann diese Flüssigkeit mit Ammoniak in der Kälte. (Diese Versuche, wie die ganz entsprechenden mit Zirkon- und Thorerde ausgeführten, hatten den Zweck, die Umkehrbarkeit der hydrolytischen Dissoziation der betreffenden Chloride festzustellen. Da aber die Verwandlung der Hydrogele in eine andere Modifikation besonders durch höhere Temperatur sehr begünstigt wird, führte ich alle Operationen zu ihrer Reindarstellung in der Kälte aus.) Das so gewonnene Tonerdehydrogel wurde abwechselnd auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen und wieder in ein grofses Becherglas gespült, in welchem ich es mit reinem Wasser stehen liefs und hin und wieder diese Mischung gut durchrührte. Je mehr das anhaftende Ammoniak entfernt wurde, desto auffälliger trat der Alterungsprozefs in die Erscheinung. Als schliefslich in den Filtraten auch mit Nessler'schem

Reagens kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden konnte (die Chlorreaktion war schon früher ausgeblieben), hatte sich die Substanz in ein feines Pulver verwandelt.

Das gereinigte Gel wurde mit etwa 0,5 proc. Salzsäure, die nicht zur Lösung ausreichte, in einem Erlenmeyerkölbchen, welches öfter umgeschwenkt und in einem Eisschrank aufbewahrt wurde, drei Monate lang stehen gelassen. Das als Bodenkörper noch vorhandene Gel liefs sich durch Filtration nicht trennen. Dieses sowohl wie die Hauptmenge des kolloidal gelösten Aluminiumhydroxyds wurde daher durch Schütteln mit Baryumsulfat[1]) zusammengeballt und dann durch Filtrieren durch Baryumsulfat, das sich in starker Schicht in einem Goochtiegel befand, von der Lösung getrennt.

Ich analysierte die Lösung nach den gleichen Methoden, die ich beim kristallisierten Aluminiumchlorid verwandte. So gaben:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | 39,061 ccm | Lösung: | 0,0893 g | $Al_2O_3$ | und | 0,6463 g | AgCl |
| II. | 28,747 „ | „ | 0,06545 g | „ | „ | 0,4748 g | „ |
| III. | 13,618 „ | „ | 0,0308 g | „ | | | |

Aus diesen Bestimmungen berechnet man folgende Konzentrationen:

| | In 100 cm³ Lösung | | In 1000 cm³ Lösung | | Konzentrationsverhältnis | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $gAl_2O_3$ | gCl | g-Atome Al | g-Atome Cl | [Al] | : [Cl] |
| I. | 0,2286 | 0,4091 | 0,04474 | 0,1154 | 1 | : 2,579 |
| II. | 0,2277 | 0,4084 | 0,04456 | 0,1152 | 1 | : 2,585 |
| III. | 0,2262 | — | 0,04426 | — | | — |
| Im Durchschnitt: | 0,2275 | 0,4087 | 0,04452 | 0,1153 | 1 | : 2,590 |

Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung. Ich bestimmte dann den Gefrierpunkt dieser Lösung, sowie den einer

---

1) Anmerkung: Dieses Baryumsulfat war natürlich sorgfältig gereinigt. Es wurde durch Fällen einer salzsauren Chlorbaryumlösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze bereitet und durch Filtrieren und Auswaschen auf dem Filter von der Hauptmenge der anhaftenden Schwefelsäure befreit. Dann spülte ich es in einen Rundkolben und fügte Wasser hinzu, das ich zum Sieden erhitzte. Darauf filtrierte ich das Baryumsulfat wieder ab und wiederholte die Operationen des Auswaschens auf dem Filter und Digerierens mit siedendem Wasser im Kolben, bis das Filtrat nach dem Eindampfen keine Schwefelsäure mehr hinterliefs. Das derart gereinigte Baryumsulfat wurde unter reinem Wasser in einer Glasflasche aufbewahrt und konnte in dieser aufgeschlämmt zu allen Lösungen leicht zugefügt oder als Füllung in einen Goochtiegel gegossen werden.

anderen, die ich durch Verdünnung auf das 1,66..-fache Volumen erhalten hatte. Die Erniedrigung $\Delta$ gegenüber dem Gefrierpunkt des reinen Wassers gibt uns wieder durch 1,84 dividiert die Gesamtkonzentration aller Molekülarten, ausgedrückt in Grammolekülen pro ein Liter Lösung.

Diese Untersuchung soll uns nun Aufschluſs geben über die Form, in welcher der noch vorhandene, durch Baryumsulfat nicht fällbare Überschuſs an Tonerde in der Lösung vorhanden ist, ob als osmotisch drückendes Molekül oder als Kolloid. Wir vergleichen daher die Gesamtkonzentration aller Moleküle $\frac{\Delta}{1{,}84}$ einmal mit der Konzentration des Aluminiums, das andere Mal mit der des Chlors. Ist die Tonerde als basisches, aber osmotisch wirksames Salz in Lösung, so müſste der erste Wert $\frac{\Delta}{1{,}84\,.\,[\mathrm{Al}]}$ ungefähr mit dem isotonischen Koeffizienten des neutralen Aluminiumchlorids übereinstimmen. Natürlich wird er um ein geringes kleiner sein infolge des zu erwartenden etwas kleineren Dissoziationsgrades; die Differenz kann jedoch nicht erheblich sein, da die Zusammensetzung der Lösung noch nicht genügend von der des neutralen Salzes abweicht. Ist andererseits aber die überschüssige Tonerde kolloidal gelöst, d. h. ist der dritte Teil der Chlorkonzentration gleich der Molekularkonzentration des in Lösung enthaltenen Aluminiumchlorids, so muſs der Wert $\frac{\Delta}{1{,}84\,.\,[\mathrm{Cl}]}$ mit dem isotonischen Koeffizienten des neutralen Salzes identisch sein.

Die Resultate sind folgende:

| [Al] | [Cl] | $\Delta$ | $\frac{\Delta}{1{,}84\,.\,[\mathrm{Al}]}$ | $\frac{3\,\Delta}{1{,}84\,.\,[\mathrm{Cl}]}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,04452 | 0,1153 | 0,229° | 2,795 | 3,24 |
| 0,02671 | 0,0692 | 0,141° | 2,87 | 3,32 |

Leitfähigkeitsbestimmungen. Um mit Hilfe einer unabhängigen Methode die Ergebnisse zu kontrollieren, bestimmte ich weiterhin die Leitfähigkeiten der Lösung, im unverdünnten Zustand und nach Zugabe von Wasser (spez. Leitfähigkeit $= 2.10^{-6}\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$) Ferner beobachtete ich die Leitfähigkeitswerte, welche die Lösung nach dem Verdünnen mit einer ungefähr zehntelnormalen (genau: 0,1042-n) Salzsäure besafs, und beabsichtigte auf diesem Wege die Beeinflussung des hydrolytischen Gleichgewichtes infolge des Salzsäureüberschusses festzustellen. Zu dem Zwecke bestimmte ich

auch noch die Werte der Leitfähigkeit von Salzsäure in den entsprechenden Verdünnungen.

Die Messungen wurden nach der bekannten Methode von Kohlrausch mit einem Apparate von Hartmann und Braun ausgeführt. Die Bestimmung der Widerstandskapazität des Elektrolytgefäfses geschah mit Hilfe von 0,1-n KCl-Lösung, deren spez. Leitfähigkeit $\varkappa_{25^0} = 1289.10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$ zugrunde gelegt wurde. Die mit Hilfe eines Thermostaten eingehaltene Versuchstemperatur betrug 25°. Da aber kleine Schwankungen nicht vermieden werden konnten (die Extreme betrugen 24,8° und 26,4°), bestimmte ich auch die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten für einige Verdünnungsgrade und rechnete mit Hilfe dieser die Versuchsergebnisse auf die Temperatur von 25° um.

Weil die unverdünnte Lösung während ihrer Herstellung mit Baryumsulfat gesättigt worden war bei einer Temperatur von einigen Graden über 0°, so müfste eigentlich von den folgenden Werten die Leitfähigkeit einer Baryumsulfatlösung von entsprechender Konzentration abgezogen werden. Da jedoch die Leitfähigkeit einer bei 18° gesättigten Baryumsulfatlösung nur $0{,}28.10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$ bei der Temperatur von 25° beträgt,[1]) war dies nicht nötig und ich gebe in den Tabellen die durch den Versuch erhaltenen Zahlen nur mit den infolge der Temperaturschwankungen erforderlichen Korrekturen wieder.

Aufser den spezifischen Leitfähigkeiten $\varkappa$ in reziproken Ohmcentimetern sind für die Lösungen einheitlicher Stoffe die Werte des Äquivalentleitvermögens $\Lambda$ hinzugefügt, d. h. das Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeit zur Äquivalentkonzentration im ccm, also für eine Aluminiumchloridlösung: $\Lambda = \frac{1000\,\varkappa}{[^1/_3\,AlCl_3]}$.

Aufserdem teile ich noch einige von H. Ley[2]) an Lösungen des neutralen Aluminiumchlorids bestimmte Werte des Äquivalentleitvermögens mit, die auch für die Temperatur von 25° gelten und zum Vergleich mit den Werten $\frac{1000\,\varkappa}{[Cl]}$ der ersten Tabelle dienen sollen. Da in der Originalarbeit diese Werte auf Siemenseinheiten bezogen sind, wurden sie durch Multiplikation mit dem Faktor 1,063 auf die heute üblichen Einheiten $\frac{\Omega^{-1}\,cm^2}{g\text{-}Äqu.}$ umgerechnet.

---

1) Kohlrausch, Zeitschr. Phys. Chem. 44, 227 (1903).
2) Zeitschr. Phys. Chem. 30, 245 (1899).

I. Lösung aus überschüssigem Tonerdehydrogel durch Einwirkung auf verdünnte Salzsäure bereitet, mit Wasser verdünnt. [Cl]:[Al] = 2,590.

| | | Leitfähigkeitswerte a) bei 25° | | b) bei d. Temperatur T° | | Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit |
|---|---|---|---|---|---|---|
| [Al] | [Cl] | $\varkappa . 10^5$ | $\frac{1000\,\varkappa}{[Cl]}$ | T | $\varkappa . 10^5$ | |
| 0,04452 | 0,1153 | 1058 | 91,8 | 17,2° | 897 | $\frac{1}{k_{25}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{21} = 0{,}0199$; $\frac{1}{k_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{21} = 0{,}0231$ |
| 0,03928 | 0,1017 | 950 | 93,4 | | | |
| 0,03515 | 0,09103 | 858 | 94,3 | | | |
| $0{,}03035_5$ | 0,07861 | 758 | 96,4 | | | |
| 0,02671 | 0,06918 | 675 | 97,6 | 17,0° | 565 | $\frac{1}{k_{25}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{21} = 0{,}0202$; $\frac{1}{k_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{21} = 0{,}0236$ |
| | | | | 18,0° | 580 | |

II. Lösung von $AlCl_3 . 6H_2O$ in Wasser. T = 25°. (H. Ley)

| $[^1/_3 AlCl_3]$ | $\Lambda$ |
|---|---|
| 0,03125 | 106,2 |
| $0{,}01562_5$ | 113,6 |
| $0{,}007812_5$ | 121,3 |
| 0,003906 | 131,6 |
| $0{,}001953$ | $139{,}2_5$ |
| 0,0009765 | 146,7 |

III. Lösung von Salzsäure in Wasser. T = 25°.

| [HCl] | $\varkappa . 10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|
| 0,01226 | 511 | 417 |
| 0,02194 | 906 | 413 |
| 0,03315 | 1357 | 409 |
| 0,04168 | 1695 | 407 |
| 0,1042 | 4041 | 388 |

IV. Lösung aus überschüssigem Tonerdehydrogel durch Einwirkung auf verdünnte Salzsäure bereitet, mit 0,1042-nHCl verdünnt. T = 25°.

| [Al] | [Cl] | [Cl]:[Al] | $\varkappa . 10^5$ | $\Lambda$ | $(\varkappa_I + \varkappa_{III} - \varkappa_{IV}) 10^5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,04452 | 0,1153 | 2,590 | 1058 | — | 0 |
| 0,04308 | 0,1150 | 2,669 | 1100 | — | 84 |
| 0,04174 | 0,1146 | 2,746 | 1184 | — | 100 |
| 0,03928 | 0,1140 | 2,902 | 1342 | — | 120 |
| 0,03788 | $0{,}1136_5$ | 3,000 | 1434[1]) | 126,2 | — |
| 0,03710 | $0{,}1134_5$ | 3,058 | 1488 | — | 138 |
| 0,03515 | 0,1130 | 3,215 | 1616 | — | 150 |
| 0,03258 | 0,1123 | 3,447 | 1788 | — | 161 |
| $0{,}03035_5$ | 0,1118 | 3,683 | 1938 | — | 174 |
| 0,02842 | 0,1113 | 3,917 | 2070 | — | 183 |
| 0,02671 | 0,1109 | 4,152 | 2188 | — | 178 |

### Theoretische Ergebnisse.

Über den Betrag der hydrolytischen Spaltung des Aluminiumchlorids sind wir schon durch die Arbeit von H. Ley orientiert[2]).

1) Graphisch interpoliert.

2) Zeitschr. Phys. Chem. 30, 249 (1899).

Er berechnete den Hydrolysengrad, d. i. das Verhältnis der Salzsäurekonzentration zur Äquivalentkonzentration des Aluminiumchlorids für die Verdünnung 1024 $\frac{\text{Liter}}{\text{g-Äqu.}}$ bei 25° zu 0,045.

Im Maximum würde die abgespaltene Salzsäure von der Konzentration $\frac{0{,}045}{1024}\ \frac{\text{g-Äqu.}}{\text{Liter}}$, deren elektrolytische Dissoziation natürlich durch die aus dem nicht hydrolytisch gespaltenen Salze stammenden Chlorionen zurückgedrängt ist, die Leitfähigkeit $\frac{0{,}045\,.\,424{,}8}{1024\,.\,1000} = 1{,}87\,.\,10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ verursachen, wenn das Äquivalentleitvermögen für diese Konzentration 424,8 beträgt.[1]) Die spezifische Leitfähigkeit der $\frac{\text{n}}{1024}$-Aluminiumchloridlösung ist gleich $\frac{146{,}7}{1024\,.\,1000} = 14{,}33\,.10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (siehe Tabelle II auf voriger Seite); somit ist der von dem nicht hydrolytisch gespaltenen Salze verursachte Leitfähigkeitswert in minimo gleich $(14{,}33-1{,}87)10^{-5} = 12{,}46\,.\,10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ oder dessen Äquivalentleitvermögen: $\Lambda_{1024} = 12{,}46\,.\,10^{-5}\,.\,1024\,.\,10^{3} = 127{,}6\frac{\Omega^{-1}\text{cm}^2}{\text{g-Äqu.}}$.

Subtrahieren wir von diesem Werte die Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorions: $l^{25^0}_{Cl'} = 75{,}3$, so bekommen wir einen Minimalwert für die Wanderungsgeschwindigkeit des Aluminiumions: $l^{25^0}_{^1/_3Al'''} = 52{,}3$, der nicht allzuweit von dem wirklichen entfernt sein kann. Denn die Wanderungsgeschwindigkeiten sind allgemein von nahe gleicher Gröfse und zeigen eine gewisse Abhängigkeit von der Stellung der Elemente im periodischen System, wie sich aus folgender Tabelle ergibt:

| | $l_{25^0}$ | | $l_{25^0}$ | | $l_{25^0}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Li^{\cdot}$ | 39,6 | | | | |
| $Na^{\cdot}$ | 51,0$_5$ | $^1/_2Mg^{\cdot\cdot}$ | 54,2 | $^1/_3Al^{\cdot\cdot\cdot}$ | >52,3 |
| $K^{\cdot}$ | 74,5 | $^1/_2Ca^{\cdot\cdot}$ | 61 | | |
| $Rb^{\cdot}$ | 78 | $^1/_2Sr^{\cdot\cdot}$ | 60,5 | | |
| $Cs^{\cdot}$ | 78 | $^1/_2Ba^{\cdot\cdot}$ | 64,7$_5$ | | |

Der Wert 52,3 würde natürich Gültigkeit haben nur, wenn das Aluminiumchlorid vollkommen in die Ionen $Al'''$ und $3Cl'$ gespalten

1) Graphisch interpoliert mit Hilfe des Wertes $\Lambda^{25^0}_{\infty} = 427{,}3$. Für diesen sind die Kohlrausch'schen Bestimmungen der Ionenbeweglichkeiten bei 18° und ihrer Temperaturkoeffizienten zugrunde gelegt. (Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab. 1905.)

wäre. Infolge der unvollständigen Dissoziation ist er zu klein. Da er aber nach dieser Zusammenstellung nicht allzuweit von dem wirklichen entfernt sein dürfte, mufs man umgekehrt folgern, dafs das Aluminiumchlorid weitgehend elektrolytisch dissoziiert ist.

Dieses Ergebnis steht in bester Übereinstimmung mit den Werten der Gefrierpunktserniedrigung. Denn bei vollständiger elektrolytischer Dissoziation entstehen aus einem Molekül Aluminiumchlorid vier Bruchstücke; der isotonische Koeffizient ist daher maximal gleich vier, und die auf Seite 39 mitgeteilten Werte desselben sind schon gröfser als drei, obgleich sie bedeutend gröfseren Konzentrationen entsprechen als die, für welche die obige Rechnung Gültigkeit hat:

$$[AlCl_3] = \frac{1}{3{,}1024} = 0{,}0003255 \frac{\text{g-Mol.}}{\text{Liter}}.$$

Aluminiumchlorid ist somit in wäfsriger Lösung weitgehend elektrolytisch dissoziiert, dagegen ist auch in verdünnten Lösungen die Wasserstoffionenkonzentration infolge Hydrolyse nur gering.[1])

Über die Art des hydrolytischen Gleichgewichts, im besonderen über die daran beteiligten Molekülarten: basische Salze, aluminiumhaltige Anionen, Salzsäure usw. läfst sich kaum ein sicheres Urteil abgeben wegen der Geringfügigkeit der hydrolytischen Erscheinungen.

Besonderes Interesse verdient aber noch das infolge der Hydrolyse vorhandene kolloidale Aluminiumhydroxyd. Durch Auflösen des gereinigten Tonerdehydrogels in verdünnter Salzsäure erhielt ich eine Lösung, die auch nach dem Durchschütteln mit Baryumsulfat durchaus nicht der Zusammensetzung einer reinen Aluminiumchloridlösung entsprach, sondern mehr Tonerde enthielt (siehe Seite 40). Die gleiche Beobachtung hat schon Fischer gemacht beim Auflösen von gealtertem Tonerdehydrogel in Aluminiumchloridlösung und Durchschütteln derselben mit Baryumsulfat.[2]) Er schlofs daraus, dafs die Hauptmenge des Tonerdegels zwar als Kolloid, ein kleiner Teil aber als Verbindung in Lösung geht, nämlich in Form eines basischen Salzes von unbekannter Zusammensetzung. Diesem spricht er offenbar, wie man aus

---

1) Das gilt für die Temperatur von 25°. Über den Hydrolysengrad bei höheren Temperaturen finden sich Angaben in der Arbeit von H. Ley, Zeitschr. Phys. Chem. 30, 193 (1899).

2) Zeitschr. Anorg. Chem. 40, 47 (1904).

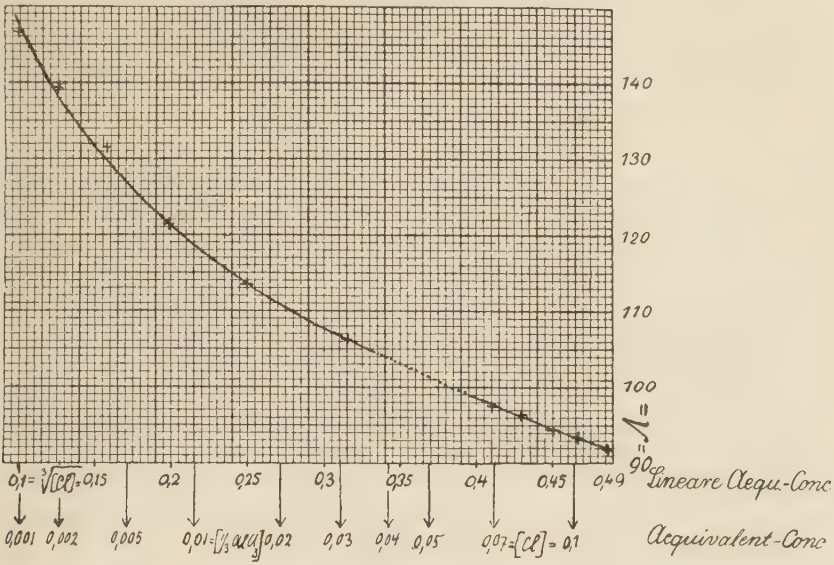
der Gegenüberstellung entnehmen mufs, die Eigenschaften eines in echter Lösung befindlichen Stoffes, also osmotischen Druck und damit aktive Masse im hydrolytischen Gleichgewicht zu.

Vergleicht man aber die auf Grund der Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Werte i (Seite 39) für die Lösung des neutralen Salzes und $\frac{3\,\Delta}{184\,.\,[Cl]}$ (Seite 41) für die Tonerde-Aluminiumchloridlösung, so erkennt man eine befriedigende Übereinstimmung derselben; und diese erklärt sich am besten durch die Annahme, dafs die ganze Chlormenge der zweiten Lösung in genau der gleichen Art wie in der ersten gebunden ist, also jedenfalls kein beträchtlicher Teil von ihr noch mit dem Tonerdeüberschufs vereinigt sein kann.

In diesem Falle mufs auch die Leitfähigkeit der zweiten Lösung übereinstimmen mit der einer Lösung von neutralem Aluminiumchlorid mit dem gleichen Chlorgehalt. Diesen Vergleich gestatten uns die Werte $\frac{1000\,\varkappa}{[Cl]}$ der Tabelle Ia und $\Lambda$ der Tabelle II (Seite 43). Denn nach unserer Annahme soll die Chlorkonzentration der Tonerde-Aluminiumchloridlösung gleich der Äquivalentkonzentration des in ihr vorhandenen Aluminiumchlorids sein, der Wert $\frac{1000\,\varkappa}{[Cl]}$ mufs also gleich dem Äquivalentleitvermögen des Aluminiumchlorids in gleicher Konzentration sein.

Da beide Tabellen keine direkt vergleichbaren Werte enthalten, erkennt man die in der Tat vorhandene Übereinstimmung am besten durch eine graphische Darstellung des Äquivalentleitvermögens in Abhängigkeit von der linearen Konzentration $\sqrt[3]{[1/3 AlCl_3]} = \sqrt[3]{[Cl]}$. Eine derartige Kurve nähert sich nämlich nach Kohlrausch für Neutralsalze einer Geraden, ist daher für Extra- und Interpolationen sehr geeignet, ohne dafs diese Gesetzmäfsigkeit bisher eine theoretische Begründung gefunden hätte. Bei hydrolytisch dissoziierenden Salzen dagegen ist $\frac{d^2\Lambda}{d\sqrt[3]{c}^2} > 0$, da mit zunehmender Konzentration c infolge Rückgangs der Hydrolyse die relative Menge der schnell wandernden Wasserstoffionen stark abnimmt: d. h. die Kurve ist konvex gegen die Achse der linearen Konzentration. In der Zeichnung Fig. I lassen sich beide Versuchsreihen für die Lösungen des neutralen Salzes und die mit überschüssiger Tonerde durch einen Kurvenzug darstellen.

Figur I.




Störungen sind schon aus dem Grunde zu erwarten, weil dennoch eine Wechselwirkung des Kolloids mit der Salzsäure, aber nur in sehr geringem Grade anzunehmen ist. Dieser Umstand, dafs wir es beim Tonerdehydrosol nicht mit einem typischen Kolloid zu tun haben, sondern mit einem Hydroxyd, das durch Bindung geringer Säuremengen in Lösung gehalten wird, erklärt auch die nur teilweise Fällbarkeit durch Schütteln mit Baryumsulfat. Schon der äufsere Anschein des Reaktionsverlaufes ist charakteristisch verschieden bei den zahlreichen von L. Vanino untersuchten typischen Kolloiden [1]) und den Hydroxydhydrosolen. Während die Edelkolloide fast momentan ausfallen, sich rasch als Bodenkörper absetzen und dann leicht durch Filtration von der echten Lösung getrennt werden können, werden die an kolloidalem Hydroxyd reichen, im durchfallenden Licht stark opaleszierenden Flüssigkeiten beim Schütteln mit Baryumsulfat trübe, das koagulierte Gel setzt sich nur langsam zu Boden und geht zum Teil immer noch durch Papierfilter hindurch; erst durch Baryumsulfat filtriert, erhält man klare, durchsichtige Flüssigkeiten. Die nicht vollständige Ausfällbarkeit der überschüssigen Tonerde auf diesem Wege ist daher meiner Ansicht nach nicht beweisend für das Vorliegen dieser Tonerdemenge in Form eines einfachen, basischen Salzes.

1) Ber. 35, 662 (1902). — 37, 3620 (1904).

Eine derartige Annahme wird aber vollkommen ausgeschlossen durch einen Vergleich der Tabelle IV mit den Tabellen I und III (Seite 43). Denn in Form von basischem Salz müfste die Tonerde am Gleichgewicht beteiligt sein, also hinzugefügte Salzsäure binden unter Bildung des neutralen Salzes.

Beim Zusatz der verdünnten Salzsäure (Tab. IV) wurde die Gesamtchlorkonzentration etwas geringer; gleichwohl nahm die Leitfähigkeit ganz bedeutend zu. Noch deutlicher erkennt man, dafs die Salzsäure kaum verbraucht wurde beim Vergleich des für das Atomverhältnis $Cl:Al = 3:1$ interpolierten Wertes $\Lambda = 126{,}2$ mit dem für die gleiche Konzentration des neutralen Salzes (Tab. I) $\Lambda = 92{,}1$.

Addieren wir allerdings die Werte der spezifischen Leitfähigkeit der Tonerde-Aluminiumchloridlösung (Tab. I) und der von Salzsäure bestimmter Konzentration (Tab. III) [1]), so finden wir die Summe stets gröfser als die Werte der vierten Tabelle, die solchen Konzentrationen entsprechen, wie sie durch die gleichzeitige Anwesenheit der Molekülarten aus Lösung I und III bedingt wären. Das zeigt die der Tabelle IV beigefügte Reihe der Differenzen $(\varkappa_I + \varkappa_{III} - \varkappa_{IV})10^5$. Doch ist dieser Rückgang der Leitfähigkeit beim Vermischen der Tonerde-Aluminiumchloridlösung mit Salzsäure jedenfalls verursacht durch die gegenseitige Dissoziationsbeeinflussung der Salzsäure und des Aluminiumchlorids, die ein gemeinsames Ion haben, das vermöge seiner aktiven Masse in ihrem Dissoziationsgleichgewicht wirksam ist. Ein geringer Bruchteil der zugefügten Salzsäure wird vielleicht auch durch Salzbildung mit der Tonerde gebunden. So ist es nicht möglich, die Wirkung des Salzsäurezusatzes auf das hydrolytische Gleichgewicht festzustellen, da die verschiedenen Einflüsse, die bei dem Leitfähigkeitsrückgang zur Geltung kommen, nicht getrennt werden können.

Doch haben die Versuche das folgende Resultat ergeben: Die Gesamtmenge des durch verdünnte Salzsäure gelösten Tonerdehydrogels abzüglich der in das neutrale Salz übergeführten Menge ist in einer weder zum Elektrizitätstransport geeigneten noch osmotisch wirksamen Form gelöst und wird gleichwohl zum Teil durch Baryumsulfat nicht ausgeflockt. Dieses Tonerdehydrosol ist daher kein typisches Kolloid, sondern wird wahrscheinlich durch kleine Elektrolytmengen (Salzsäure) in Lösung gehalten,

1) In der Tab. I oder III für entsprechende Konzentrationen fehlende Werte wurden graphisch interpoliert.

die mit ihm nicht in Form eines gewöhnlichen Salzes verbunden sind. Der durch Baryumsulfat nicht fällbare Anteil des Kolloids ist auch in Lösung in einer Altersform vorhanden, da er zur Reaktion mit Salzsäure unter Bildung eines echten Salzes ungeeignet ist.

## Titansäure.

### Herstellung von reinem Titandioxyd aus Rutil.

Das gepulverte Mineral wird mit konzentrierter Schwefelsäure in einer Porzellanschale erhitzt und häufig mit einem Glasstabe aufgerührt, da es leicht am Boden des Gefäfses anbackt. Die Schwefelsäure wird vollkommen abgeraucht; man mufs aber Sorge tragen, dafs der hinterbleibende Rückstand nicht höher erhitzt wird, da dann das gebildete Titansulfat weiter Schwefelsäureanhydrid verlieren würde. Nach dem Erkalten gibt man in die Schale am besten Eisstücke und läfst diese ganz langsam auftauen: Das Schmelzwasser löst das Titansulfat leicht auf, während Wasser von höherer Temperatur die Ausbeute vermindert, besonders wenn durch dem Produkte anhaftende Schwefelsäure eine Erwärmung hinzutritt.

Man filtriert den unaufgeschlossenen Rückstand ab, der nochmals in gleicher Weise behandelt wird, und fällt aus der Lösung mit Ammoniak unreines, hydratisches Titandioxyd aus; da es vor allem durch Eisen verunreinigt ist, wäscht man mit verdünnter schwefliger Säure aus. Das Hydroxyd wird wieder in Schwefelsäure gelöst, abgedampft; die Schwefelsäure wird weggeraucht und das hinterbleibende Titansulfat mit Eiswasser gelöst.

Diese Lösung wird mit so viel Essigsäure versetzt, dafs deren Konzentration in der Mischung mindestens 10 % beträgt, dann in einen grofsen Rundkolben gegeben und gekocht: Dabei fällt bald reine Metatitansäure aus, während die Verunreinigungen in Lösung bleiben. Von Zeit zu Zeit mufs man für Ersatz der verdampfenden Essigsäure sorgen und, sobald der abgeschiedene Niederschlag das gleichmäfsige Sieden verhindert, diesen abfiltrieren; man kocht die Filtrate so lange, als man noch lohnende Fällungen erhält. Arbeitet man in gröfserem Mafsstabe, so dampft man schliefslich das Filtrat ab und vereinigt den Rückstand mit unverarbeitetem Material.

Die Fällungen von Metatitansäure müssen sorgfältig ausgewaschen werden mit Wasser, dem etwas Essigsäure und Schwefelsäure hinzu-

gefügt wurde, und werden dann durch Glühen in Titandioxyd übergeführt.

### Versuche mit Titansäurehydrogel.

Reines Titandioxyd wurde mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und danach mit gekühltem, destilliertem Wasser übergossen; darauf filtrierte ich die Titansulfatlösung zur Trennung von ungelöster Titansäure und fällte sie in der Kälte mit Ammoniak in der Absicht, das normale, in Säuren leicht lösliche Hydroxyd des Titandioxyds rein herzustellen.

Den Niederschlag wusch ich mit reinem, kaltem Wasser auf dem Filter aus, spülte ihn dann in ein Becherglas mit Wasser, rührte diese Mischung öfter durch, filtrierte das Hydroxyd wieder ab und wiederholte diese Operationen abwechselnd. Das Hydrogel der Titansäure hielt aber Ammoniak besonders hartnäckig fest, wie keines der anderen schwach basischen Hydroxyde, die untersucht wurden, und besafs aufserdem in hohem Mafse die Neigung, sich als Kolloid im Waschwasser zu lösen. Ich mufste daher das Auswaschen unterbrechen, bevor überhaupt die Ammoniakreaktion auch gegenüber Kurkuma verschwunden wäre, und brachte nun das Gel in einen Exsikkator über Schwefelsäure. Auf diesem Wege gelang es in der Tat in wenigen Tagen das Ammoniak zu entfernen, und beim erneuten Behandeln des Produktes mit Wasser blieb in diesem die Reaktion auf Ammoniak auch mit Nefsler'schem Reagens aus.

Das ziemlich eingetrocknete Hydrogel zerfiel unter Wasser wieder, hatte aber seine Quellbarkeit stark eingebüfst, so dafs es ein feinpulveriges Aussehen annahm. Es wurde weiter mit etwa $^1/_2$ proc. Salzsäure drei Monate lang digeriert und dabei stets im Eisschrank aufbewahrt. Durch Filtrieren trennte ich Bodenkörper und Lösung. Zu diesem Zweck waren auch gehärtete Filter ungeeignet, da das Gel nicht im mindesten durch sie zurückgehalten wurde, und ich mufste die Lösung durch einen Goochtiegel mit starker Baryumsulfatschicht filtrieren, genau wie im Falle der Tonerde-Aluminiumchloridlösung.

Bei der Prüfung des Filtrates mit Hydroperoxyd trat eine minimale Gelbfärbung auf, die erst in stärkerer Schicht (ein halbes Reagensrohr) sichtbar war. Eine quantitative Bestimmung der aufgelösten Titansäure war daher aussichtslos, und man mufs annehmen, dafs auch bei niedriger Temperatur das normale Titandioxydhydrogel fast vollkommen in Metatitansäure übergehen kann infolge eines Alterungsprozesses. Nur kann man in diesem Falle ein viel fein-

körnigeres Produkt erhalten als bei der gewöhnlichen Fällung in der Siedehitze. Denn die auf diesem letzten Wege gewonnene Metatitansäure läfst sich auch auf gewöhnlichem Filtrierpapier sammeln, wenn man dessen Poren durch mehrmaliges Durchfiltrieren mit den Teilchen des Stoffes verstopft.

Versuche mit ungereinigtem Hydrogel durch Auflösen in Salzsäure zur Untersuchung des hydrolytischen Gleichgewichtes wurden nicht angestellt, da durch die Verunreinigungen die osmotischen Konstanten und elektrolytischen Eigenschaften der Lösungen zu stark beeinflufst worden wären, um irgendwie brauchbare Resultate zu erzielen.

## Zirkonerde.

### Zirkonoxychlorid.

Herstellung von reinem Zirkonoxychlorid aus Zirkon vom Ural. Das gepulverte Mineral wurde mit Ätzkali geschmolzen, und dann wurden die so aufgeschlossenen Teile mit Schwefelsäure abgeraucht. Den Sulfatrückstand löste ich in konzentrierter Ammoncarbonatlösung auf; diese Flüssigkeit wurde nach dem Filtrieren zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und dann mit Salpetersäure gelöst. Mit Natronlauge wurde diese Lösung möglichst neutralisiert, ein Tropfen Salzsäure zugefügt und dann durch Zugabe von reinem, kristallisiertem Natriumthiosulfat zur siedenden Flüssigkeit das Zirkonhydroxyd wieder ausgefällt. Dieses und der abgeschiedene Schwefel wurden abfiltriert, zuerst mit heifsem, natriumthiosulfathaltigem Wasser gewaschen und dann mehrmals mit Wasser, dem wenig schweflige Säure zugefügt war. Nach Entfernung des Alkalis wurde der Niederschlag mit dem Filter getrocknet, verascht und längere Zeit geglüht, um den Schwefel möglichst vollständig zu verbrennen. Darauf erhitzte ich die jetzt ziemlich reine Zirkonerde mit konzentrierter Schwefelsäure, rauchte diese ab und fällte aus der filtrierten Lösung des Sulfates mit Ammoniak das Hydroxyd aus.

Dieses wurde in konzentrierte Salzsäure eingetragen, die Lösung auf dem Wasserbade eingeengt, nach dem Erkalten etwas rauchende Salzsäure zugefügt und dann mit Eis gekühlt. Ich erhielt so eine reiche Ausbeute an Zirkonoxychlorid, das ich auf einem Neubauertiegel sammelte und mit gekühlter, rauchender Salzsäure auswusch. Vermöge seiner Löslichkeit in heifser Salzsäure und seiner Schwerlöslichkeit in kalter, rauchender Salzsäure kristallisierte ich das Salz

noch einmal um. Auf dem Neubauertiegel ausgewaschen und abgesaugt, wurde es dann über Schwefelsäure auf einem Uhrglas getrocknet. Es stellt seidenglänzende Nadeln dar, die unter dem Mikroskop als dünne Prismen erscheinen.

Analyse des Salzes. Das Zirkonoxychlorid wurde nach den für Aluminiumchlorid üblichen Methoden analysiert; das eine Mal indem zuerst die Zirkonerde mit Ammoniak in der Siedehitze gefällt, das Chlor im Filtrat bestimmt wurde, und das andere Mal dadurch, dafs in der mit Salpetersäure versetzten Lösung zunächst das Chlor mit Silbernitrat als Chlorsilber abgeschieden und dann aus dem Filtrat die Zirkonerde gefällt wurde. So gaben:

I. 0,3690 g Substanz: 0,1617 g $ZrO_2$ und 0,3709 g AgCl
II. 0,2106 g „ : 0,0922 g „ „ 0,2095 g „

| | % $ZrO_2$ | % Cl |
|---|---|---|
| Danach ergibt sich: | | |
| Berechnet für $ZrOCl_2 . 6H_2O$ [1]) | 42,93 | 24,82 |
| Gefunden: I. | 43,82 | 24,85 |
| II. | 43,79 | 24,58 |

Gewöhnlich erhält man das Salz mit 8 Molekülen Kristallwasser; doch bekamen auch schon Venable und Baskerville[2]) aus konzentrierten Oxychloridlösungen mit starker Salzsäure die Verbindung $ZrOCl_2 . 6H_2O$.

Analytisches Verhalten der wäfsrigen Zirkonoxychloridlösungen. Gegenüber Schwefelsäure und Alkalisulfaten. Eine frisch bereitete Zirkonoxychloridlösung gibt nur mit Kaliumsulfat einen Niederschlag und zwar Doppelsalze von verschiedener Zusammensetzung, die im Überschufs des Fällungmittels unlöslich sind, aber von Salzsäure gelöst werden. Ganz anders sind die Reaktionen in einer zuvor kurze Zeit auf 100° erwärmten Zirkonoxychloridlösung. Schwefelsäure, Natrium- und Ammoniumsulfat geben dicke Niederschläge, die von einem Überschufs des Fällungmittels langsam, nur von starker Schwefelsäure (über 30 %) rasch gelöst werden. Sie enthalten kein Alkali und sind basische Sulfate von unbestimmter Zusammensetzung, die beim fortgesetzten Auswaschen immer mehr Schwefelsäure an das Waschwasser abgeben. Auch Kaliumsulfat erzeugt in einer solchen Lösung einen Niederschlag, der sowohl im Überschufs des Fällungsmittels wie in Salzsäure unlöslich ist.

---

1) Atomgewicht des Zirkons gleich 90,6.
2) Am. Soc. 20, 321 (1898).

Gegenüber Oxalsäure und Ammoniumoxalat. Fügt man zu einer frisch bereiteten Lösung von Zirkonoxychlorid tropfenweise Oxalsäure oder oxalsaures Ammon hinzu, so entsteht jedesmal an der Einfallsstelle ein Niederschlag, der sich beim Umrühren wieder auflöst. Bei einer gewissen Konzentration der Reagentien jedoch bildet sich ein bleibender Niederschlag, der sich rasch vermehrt mit dem weiteren Zufügen von Oxalsäure und oxalsaurem Ammon. Schliefslich nimmt er wieder ab und von einem gröfseren Überschufs der Fällungsmittel wird er vollkommen klar aufgelöst. Das Optimum der Fällung liegt für Oxalsäure ungefähr beim Zusammentreffen von einem Molekül des Zirkonoxychlorides mit zwei Molekülen Oxalsäure, für oxalsaures Ammon etwa bei der Reaktion gleicher Moleküle von beiden Salzen.

Die zunächst klaren Lösungen der Zirkonoxalatniederschläge im Überschufs des Fällungsmittels sind nicht beständig; sie lassen allmählich einen dichten Niederschlag ausfallen, die Ammonoxalatlösungen schneller als die Oxalsäurelösungen.

Noch unbeständigere Lösungen erhält man, wenn man eine zuvor kurze Zeit auf 100° erhitzte Zirkonoxychloridlösung mit so viel Oxalsäure versetzt, dafs der zunächst gebildete Niederschlag wieder aufgelöst wird; schon nach wenigen Stunden beobachtet man eine feine Trübung, die sich allmählich als dichter Niederschlag abscheidet. Mit Ammonoxalat geben die durch Erhitzen veränderten Zirkonoxychloridlösungen einen im Überschufs des Fällungsmittels nicht mehr vollkommen löslichen Niederschlag.

Gegenüber Oxalsäure und Ammoniumoxalat unter gleichzeitigem Zusatz von Säure oder Alkalisalzen. Salzsäure oder Schwefelsäure lösen die aus frisch bereiteten Zirkonoxychloridlösungen gefällten Oxalatniederschläge leicht wieder auf. Durch vorheriges Zufügen dieser Säuren und auch von einigen ihrer Salze gelingt es sogar vollkommen, die Fällungen durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammon hintanzuhalten. Die fällunghindernde Wirkung der einzelnen Zusätze ist jedoch sehr verschieden: Ungefähr zwei Moleküle Schwefelsäure, Natrium- oder Ammoniumsulfat auf ein Molekül frisch gelöstes Zirkonoxychlorid verursachen immer das Ausbleiben der Oxalatfällung; um den gleichen Zweck mit Salzsäure zu erreichen, sind durchschnittlich zehn Moleküle auf ein Molekül des Salzes erforderlich. Während Chlorkalium und Chlorammonium ohne Einflufs zu sein scheinen, wird in einer konzentrierten Kochsalzlösung, in der Zirkonoxychlorid aufgelöst wurde, durch Oxalsäure kein

bleibender Niederschlag erzeugt, wohl aber durch oxalsaures Ammon. In verdünnteren Lösungen übt auch Chlornatrium keine fällunghindernde Wirkung aus.

Auch in diesem Falle verhalten sich die gealterten Zirkonoxychloridlösungen anders als die frisch bereiteten. Nur die Schwefelsäuremenge, welche erforderlich ist, um die Reaktion mit Oxalsäure zu verhindern, bleibt die gleiche: Zwei Moleküle Säure auf ein Molekül Salz; dagegen nimmt die Menge Salzsäure, Natrium- oder Ammoniumsulfat, die zur Erreichung des gleichen Zweckes zugefügt werden mufs, mit der Zeit rasch zu und beträgt nach einigen Tagen auf ein Molekül Zirkonoxychlorid bis zu 20 Molekülen Salzsäure oder 10 Molekülen Sulfat. Noch schwieriger ist die Reaktion mit oxalsaurem Ammon durch Zufügung der Salze zu verhindern; man braucht dazu ziemlich konzentrierte Lösungen von Natrium- oder Ammoniumsulfat.

Die Änderung des analytischen Verhaltens der Zirkonoxychloridlösungen geht durch kurzes Erwärmen auf 100° noch bedeutend weiter. Bringt man den durch Schwefelsäure erzeugten Niederschlag durch einen Überschufs dieser Säure wieder in Lösung, so ist eine solche Flüssigkeit beständig gegen Oxalsäure und Ammoniumoxalat. Dagegen mufs man die durch Erhitzen veränderte Zirkonsalzlösung mit Natrium- oder Ammoniumsulfat sättigen, wobei die zunächst gefällten Niederschläge wieder in Lösung gehen, um die Reaktion mit oxalsaurem Ammon zu verhindern.

Alle die durch Alterung oder Erhitzen bewirkten Änderungen des analytischen Verhaltens von Zirkonoxychloridlösungen kann man erschweren oder verhindern dadurch, dafs man vorher weniger oder mehr Salzsäure hinzufügt. Die einmal erwärmte Lösung nimmt jedoch nicht sofort infolge Salzsäurezusatzes die Reaktionen einer kalt bereiteten Lösung an; sie mufs vielmehr am besten mit konzentrierter Salzsäure wieder einige Zeit auf 100° erwärmt werden; dann scheiden sich beim Erkalten die charakteristischen Nadeln des normalen Zirkonoxychlorides ab.

Äthylacetatverseifung durch Zirkonoxychloridlösung. Um den Betrag der hydrolytischen Spaltung einer Zirkonoxychloridlösung zu bestimmen, wurde zunächst die Verseifungsgeschwindigkeit von zugefügtem Äthylacetat beobachtet. Diese Reaktion ist unimolekular entsprechend der Umsetzungsgleichung:

$$CH_3 . CO_2C_2H_5 + H_2O = CH_3 . CO_2H + C_2H_5OH$$

und folgt demnach dem Gesetze: $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$, wenn a die ursprüng-

lich vorhandene, x die zur Zeit t verseifte Estermenge und dx die in dem folgenden Zeitelement dt umgesetzte Menge bedeutet. In der Konstanten k ist noch die Konzentration des Wassers enthalten, die aber bei diesem Versuche konstant ist, weil ja in wäfsriger Lösung gearbeitet wird.

Die quantitative Beobachtung des Verlaufs der Reaktion ist ein Mittel zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration einer Lösung. Denn die Esterverseifung wird durch die Wasserstoffionen katalytisch beschleunigt und ist ihrer Konzentration [H·] direkt proportional; es ist nämlich: $k = 6{,}3 \cdot 10^{-3}[H^{\cdot}]$ [1]) bei 25°. In der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = 6{,}3 \cdot 10^{-3}[H^{\cdot}](a-x)$ ist aber die Wasserstoffionenkonzentration nicht konstant, sondern nimmt infolge der Verseifung selbst zu. Gleichwohl kann man bei nicht zu geringer Anfangskonzentration diese Zunahme vernachlässigen, da die entstehende Essigsäure nur ein schwacher Elektrolyt ist und ihre Dissoziation durch die bereits vorhandenen Wasserstoffionen zurückgedrängt wird.

In obiger Form ist die Gleichung noch nicht geeignet, aus den Beobachtungsergebnissen die Konstante bzw. die Wasserstoffionenkonzentration zu berechnen, weil wir die momentane Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ nicht direkt messen können. In der Gestalt: $dt = \frac{dx}{k(a-x)}$ ist die Gleichung integrierbar und liefert uns dann die Beziehung zwischen einem endlichen Zeitintervall und der in diesem umgesetzten Estermenge. Z. B. zwischen den Grenzen $x_1$ und $x_2$ integriert, ergibt sich:

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{k} \ln \frac{a-x_1}{a-x_2}\ ^{2}) \quad \text{oder} \quad [H^{\cdot}] = \frac{2{,}302585}{6{,}3 \cdot 10^{-3}(t_2-t_1)} \log \frac{a-x_1}{a-x_2}.$$

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dafs 100 ccm einer Zirkonoxychloridlösung von bestimmtem Gehalt in einem Thermostaten auf 25° erwärmt und darauf mit 4 ccm Äthylacetat versetzt wurden. Von Zeit zu Zeit entnahm ich mit einer Pipette 10 ccm und titrierte die Säure mit $\frac{n}{20}$-KOH unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Die Resultate waren jedoch recht ungenau, da das gegen Ende der Titration sich abscheidende Zirkonhydroxyd offenbar störend

1) Die Angabe dieser Zahl verdanke ich Dr. J. Sand.

2) ln ist immer das Zeichen für den natürlichen, log für den dekadischen Logarithmus.

wirkte und besonders, nachdem die Verseifung schon etwas vorgeschritten war, war der Endpunkt der Titration immer schwerer zu erkennen. Die Ergebnisse haben daher nur einen orientierenden Wert.

Die Lösung, die auch zu anderen Versuchen verwandt wurde, war durch Auflösen des kristallisierten Zirkonoxychlorides $ZrOCl_2 . 6H_2O$ hergestellt worden und hatte einige Tage gestanden; sie enthielt 0,08534 Grammoleküle des Salzes im Liter. Bei der Titration mit Kalilauge wurden aber nur 0,1562 Grammoleküle Salzsäure neutralisiert, ein Beweis, dafs die Ungenauigkeit der Bestimmungen der Verseifungsgeschwindigkeit ihre Ursache in der mangelhaften Titrierbarkeit der Salzlösung selbst hatte. Nach dem Zufügen der 4 ccm Essigester war also die Konzentration des Salzes: $[ZrOCl_2] = 0{,}08206$; bei der sofort ausgeführten Titration wurde der Gehalt wieder zu gering gefunden, nämlich $[HCl] = 0{,}1502$ statt 0,1641. Die umgesetzte Estermenge x wurde dann weiterhin bestimmt durch die Zunahme des Säuretiters gegenüber dem Anfangswert 0,1502.

Eine weitere Fehlerquelle, die darauf beruht, dafs die Esterverseifung nur in unendlich verdünnten Lösungen vollständig verläuft, sonst aber immer zu einem Gleichgewichtszustand führt, konnte daher auch nicht auf dem gewöhnlichen Wege eliminiert werden. Wenn man nämlich die Reaktion bis zum Gleichgewicht verlaufen läfst, so findet man dadurch die verseifbare Estermenge und setzt diese statt der Anfangskonzentration a in die obigen Gleichungen ein. Wegen der Ungenauigkeit der Titration berechnete ich daher die Konzentration an verseifbarem Ester mit Hilfe der Gleichgewichtsgleichung: $\frac{[\text{Essigester}] . [\text{Wasser}]}{[\text{Essigsäure}] . [\text{Alkohol}]} = 4$, die schon durch viele Versuche bewiesen ist. So fand ich, dafs von den zu Anfang vorhanden 0,393 Grammmolekülen Ester pro Liter im Gleichgewichtszustand nur 0,382 verseift sind.

Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

| t | x | a—x | $[H^+]$ für $T = 25^0$ |
|---|---|---|---|
| 0′ | 0 | 0,382 | |
| 149′ | 0,019 | 0,363 | 0,055 |
| 281′ | 0.034 | 0,348 | 0,051 |
| 406′ | 0,063 | 0,319 | 0,112 |
| | | Mittelwert: | 0,073 |

Da bei vollständiger Hydrolyse 0,164 Grammionen Wasserstoff im Liter vorhanden wären, beträgt also der Hydrolysengrad $^1/_3$ bis $^2/_3$.

Rohrzuckerinversion durch Zirkonoxychloridlösung. Eine andere Methode, mit der ich dann den Betrag der Hydrolyse schätzungsweise bestimmte, war die Beobachtung der Inversionsgeschwindigkeit einer mit Zirkonoxychlorid versetzten Rohrzuckerlösung. Gleich der Esterverseifung handelt es sich um eine durch Wasserstoffionen — ihrer Konzentration proportional — katalytisch beschleunigte, unimolekulare Reaktion:

$$\text{Saccharose} \longrightarrow \text{Glukose} + \text{Fruktose}.$$

Theoretisch müfste diese Methode genauer sein, da die Wasserstoffionenkonzentration konstant bleibt und die Reaktion nicht zu einem Gleichgewicht führt, sondern vollständig verläuft. Aber infolge sekundärer Einflüsse ist die Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenkonzentration nicht streng gültig. Neutralsalze, starke Säuren, wechselnde Anfangskonzentration des Zuckers bedingen solche Abweichungen.

Ferner unterlag die Versuchstemperatur bedeutenden Schwankungen, die nicht ständig aufgezeichnet werden konnten, da sich die Beobachtungen über viele Tage erstreckten. Mit Hilfe der allerdings unvollständigen Temperatur-Zeit-Kurve wurde die mittlere Temperatur T zwischen zwei Messungen durch graphische Integration bestimmt und dann die Konstante $k_T$ der Inversionsgeschwindigkeit umgerechnet auf den für 15° gültigen Wert mittels der Formel von Arrhenius: $\ln k_{15} = \ln k_T - \frac{12800\,(T-15)}{288\,(T+273)}$ [1]. Die Resultate zeigen bedeutende Abweichungen und haben daher auch nur orientierenden Wert für den Hydrolysengrad.

Die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich aus der für unimolekulare Reaktionen gültigen Gleichung: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$. Da man die Konzentration der Zuckerarten durch die von ihnen verursachte Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes bestimmt, kann man in die Gleichung direkt statt der Zuckerkonzentrationen die ihnen proportionalen Drehungswinkel einführen; dabei ist auch die von dem entstehenden Invertzucker herrührende Linksdrehung zu berücksichtigen; man erhält dann die Gleichung: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$, in der $\alpha_0$ die anfängliche Rechtsdrehung des Rohrzuckers, $\alpha_0'$ die Linksdrehung des Invertzuckers nach

1) Zeitschr. Phys. Chem. 4, 228 (1889).

beendeter Reaktion und $\alpha$ die zur Zeit t noch vorhandene Rechtsdrehung bedeutet.

Der für 15° gültige Proportionalitätsfaktor zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenkonzentration wurde berechnet mit der oben erwähnten Formel von Arrhenius aus einem für 25° gültigen Werte[1]), nämlich: $[H^{\cdot}] = \frac{k}{6{,}4 \cdot 10^{-4}}$, wenn k statt auf natürliche auf Briggs'sche Logarithmen bezogen wird.

Der Versuch wurde ausgeführt mit einer 20,48 proc. Zuckerlösung und mit der auch zur Esterverseifung verwandten Zirkonoxychloridlösung. Durch Mischen von je 10 ccm beider Flüssigkeiten erhielt ich also eine 10,24 proc. Zuckerlösung, die gleichzeitig 0,04267 Grammmoleküle des Salzes im Liter enthielt. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt:

| t | $\alpha$ | T | $k_T \cdot 10^5$ | $k_{15} \cdot 10^5$ | $[H^{\cdot}]$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0′ | $\alpha_0 = 11{,}67^0$ | | | | |
| 860′ | $10{,}80^0$ | $16{,}3^0$ | 2,77 | 2,27 | 0,0357 |
| 1180′ | $10{,}78^0$ | $16{,}3^0$ | 2,06 | 1,69 | 0,0266 |
| 1360′ | $10{,}48^0$ | $16{,}3^0$ | 2,42 | 1,98 | 0,0311 |
| 2580′ | $9{,}50^0$ | $13{,}2_5^0$(?) | 2,40 | (3,15) | — |
| 5750′ | $8{,}65^0$ | $14{,}2^0$ | 1,55 | 1,75 | 0,0275 |
| 11030′ | $5{,}30^0$ | $14{,}1^0$ | 1,95 | 2,24 | 0,0352 |
| 12530′ | $5{,}08^0$ | $14{,}0^0$ | 1,79 | 2,09 | 0,0329 |
| 21470′ | $0{,}83^0$ | $14{,}0^0$ | 2,21 | 2,58 | 0,0406 |
| ∞ | $-\alpha_0' = -4{,}65^0$ | | Mittelwerte: | 2,09 | 0,0328 |

Wäre das Zirkonoxychlorid in dieser Konzentration vollständig hydrolytisch gespalten, so wäre $[H^{\cdot}] = 0{,}08534$. Der Hydrolysengrad ist also nach den Ergebnissen der Inversionsmethode gleich $^1/_3$ bis $^1/_2$.

Bestimmung der durch Zirkonoxychlorid verursachten Gefrierpunktserniedrigung. Die durch Zirkonoxychlorid bewirkte Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser wurde in gleicher Weise wie für Aluminiumchlorid bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben, in der $[ZrOCl_2]$ die

---

1) Die auf dekadische Logarithmen bezogene Konstante der bei 25° durch 0,5-n Milchsäure bewirkten Rohrzuckerinversion ist gleich $2{,}33.10^{-5}$ (Nernst, Theor. Ch. 1904, S. 537); die Konstante der elektrolytischen Dissoziation der Milchsäure: $\frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)} = 1{,}38.10^{-4}$ [Ostwald, Zeitschr. Phys. Ch. 3, 191 (1889)]; somit die Wasserstoffionenkonzentration in 0,5-n Milchsäure: $[H^{\cdot}] = 0{,}00824$.

Konzentration des Salzes in $\frac{\text{g-Mol.}}{1000\text{cm}^3}$, $\Delta$ die Gefrierpunktserniedrigung und i den isotonischen Koeffizienten bedeutet: $\frac{\Delta}{1{,}84\,.\,[ZrOCl_2]}$.

| $[ZrOCl_2]$ | $\Delta$ | i |
|---|---|---|
| 0,1027 | 0,35° | 1,85 |
| 0,0989 | 0,33° | 1,81 |
| 0,02404 | 0,095° | 2,15 |

Leitfähigkeitsbestimmungen. Bei 25° wurden auch die spezifischen Leitfähigkeiten der 0,08534-normalen, mehrere Tage alten Zirkonoxychloridlösung und anderer Lösungen bestimmt, die aus jener durch Verdünnen, das einemal mit Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit $0{,}2\,.\,10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, das andere Mal mit 0,1042-n Salzsäure hergestellt waren. Ferner wurde bei der unverdünnten Lösung auch der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die Konzentrationen in der üblichen Weise angegeben, $\varkappa$ bedeutet die spezifische Leitfähigkeit in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\Lambda$ in der ersten Tabelle die Werte $\frac{1000\,\varkappa}{[1/2\,ZrOCl_2]}$, also das Äquivalentleitvermögen in $\frac{\Omega^{-1}\text{cm}^2}{\text{g-Äqu.}}$, schliefslich $(\varkappa_I+\varkappa_{HCl}-\varkappa_{II})10^5$ in der zweiten die Abnahme der spezifischen Leitfähigkeiten gegenüber dem theoretischen Wert, wenn man annehmen würde, dafs beim Zusammengeben der Zirkonoxychloridlösung und der Salzsäure die von beiden Elektrolyten verursachten Leitfähigkeiten sich summieren.

I. Lösung von $ZrOCl_2\,.\,6H_2O$ in Wasser.

| | Leitfähigkeitswert a) bei 25° | | b) bei d. Temperatur T | | Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit |
|---|---|---|---|---|---|
| $[1/2\,ZrOCl_2]$ | $\varkappa\,.\,10^5$ | $\Lambda$ | T | $\varkappa\,.\,10^5$ | |
| 0,08534 | 1632 | 191,2 | 14,3° | 1353 | $\frac{1}{\varkappa_{25}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{20}=0{,}0160$; $\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{20}=0{,}0181$. |
| | | | 14,8° | 1364 | |
| 0,07530 | 1455 | 193,2 | | | |
| 0,06737 | 1306 | 193,9 | | | |
| 0,05818 | 1145 | 196,8 | | | |
| 0,05120 | 1015 | 198,2 | | | |

II. Lösung von $ZrOCl_2 . 6H_2O$ mit 0,1042-nHCl verdünnt. $T = 25^0$.

| [Zr] | [Cl] | [HCl]:[$ZrOCl_2$] | $\varkappa . 10^5$ | $(\varkappa_I + \varkappa_{HCl} - \varkappa_{II})10^5$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,04267 | 0,08534 | 0 | 1632 | 0 |
| 0,04129 | 0,08594 | 0,0814 | 1667 | 58 |
| 0,04000 | 0,08651 | 0,1627 | 1734 | 77 |
| 0,03879 | 0,08705 | 0,2441 | 1824 | 67 |
| 0,03765 | 0,08756 | 0,3256 | 1894 | 72 |
| 0,03657 | 0,08803 | 0,4072 | 1957 | 78 |
| 0,03555 | 0,08848 | 0,4885 | 2016 | $84_{,5}$ |
| 0,03459 | 0,08890 | 0,5698 | 2074 | 87 |
| 0,03368 | 0,08931 | 0,6512 | 2125 | 87 |
| 0,03122 | 0,09040 | 0,8954 | 2266 | 106 |
| 0,02909 | 0,09133 | 1,140 | 2393 | 109 |
| 0,02723 | 0,09216 | 1,384 | 2508 | 105 |
| 0,02560 | 0,09288 | 1,628 | 2604 | 106 |

**Mit Zirkonerdehydrogel gesättigte Lösung von verdünnter Salzsäure.**

Herstellung und Analyse. Eine Lösung des reinen, kristallisierten Zirkonoxychlorids wurde in der Kälte mit Ammoniak gefällt. Das Zirkonerdehydrogel wurde dann abwechselnd auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen und in ein grofses Becherglas mit Wasser gespült, in welchem es hin und wieder aufgerührt wurde. Im Vergleich zu den Schwierigkeiten bei der Reinigung der anderen Hydrogele verschwanden die Chlor- und die Ammoniakreaktion in den Filtraten verhältnismäfsig schnell, jedenfalls bevor eine auffällige Änderung in den äufseren Eigenschaften des Hydrogels stattgefunden hatte.

Das so gereinigte Gel wurde mit 0,8 proc., bei einem späteren Versuche mit 0,3 proc. Salzsäure, deren Menge zur Auflösung nicht ausreichte, in ein Erlenmeyerkölbchen gebracht, welches in einem Eisschrank aufbewahrt wurde. Danach zeigten sich in beiden Fällen Alterungserscheinungen und schliefslich war das Hydrogel in ein feines Pulver zerfallen.

Das erste Mal wurde das als Bodenkörper noch vorhandene Hydroxyd und das eventuell kolloidal gelöste nach $1^1/_2$ Monaten durch Schütteln mit Baryumsulfat zusammengeballt und durch mehrere gehärtete Papierfilter abfiltriert. Trotz mehrfacher Wiederholung dieser Operationen erhielt ich schliefslich eine noch schwach opaleszierende Lösung. Diese analysierte ich nach den für das Aluminiumchlorid angegebenen Methoden und erhielt so aus:

I. 50 ccm Lösung: 0,4138 g $ZrO_2$ und 1,3150 g AgCl
II. 20 „ „ 0,1664 g „ „ 0,5150 g „

Die Konzentrationen an Zirkon und Chlor waren demnach in der ersten Lösung:

| | In 100 cm³ Lösung: | | In 1000 cm³ Lösung: | | Konzentrationsverhältnis: |
|---|---|---|---|---|---|
| | $gZrO_2$ | gCl | g-At. Zr | g-At. Cl | [Zr] : [Cl] |
| I. | 0,8276 | 0,6302 | 0,06745 | 0,1778 | 1 : 2,636 |
| II. | 0,8320 | 0,6367 | 0,06781 | 0,1796 | 1 : 2,649 |
| Im Mittel: | 0,8298 | 0,6334 | 0,06763 | 0,1787 | 1 : 2,642 |

Die andere Lösung wurde, nachdem sie vier Monate lang mit dem Hydrogel digeriert worden war, gleichfalls mit Baryumsulfat geschüttelt und dann durch einen Goochtiegel, mit einer starken Schicht Baryumsulfat auf dem Boden, filtriert. Diese vollkommen klare Lösung gab folgende Analysenresultate: 17,703 ccm Lösung gaben: 0,0639 g $ZrO_2$ und 0,1789 g AgCl.

In der zweiten Lösung bestanden demnach die Konzentrationen:

| In 100 cm³ Lösung: | | In 1000 cm³ Lösung: | | Konzentrationsverhältnis: |
|---|---|---|---|---|
| $gZrO_2$ | gCl | g-At. Zr | g-At. Cl | [Zr] : [Cl] |
| 0,3610 | 0,2499 | 0,02945 | 0,07054 | 1 : 2,395 |

Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung. Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung $\Delta$ in diesen Lösungen kann uns, ohne dafs wir schon eine bestimmte Vorstellung haben über die Art der Dissoziationsprodukte des Zirkonoxychlorids, die Frage beantworten, ob in ihnen dieselben Gleichgewichte — elektrolytische oder hydrolytische — vorliegen wie in den vorher untersuchten Lösungen des kristallisierten Salzes. Unter dem Zeichen [Cl]—2[Zr] sind in den folgenden Tabellen die Äquivalentkonzentrationen der freien Salzsäure angegeben, wenn wir annehmen würden, dafs die übrige Salzsäure vollkommen in Form des Salzes $ZrOCl_2$ gebunden wäre. Weiterhin bedeutet $i_{HCl}$ den isotonischen Koeffizienten, der jener Salzsäurekonzentration entspricht und den ich aus meinen Bestimmungen des Leitvermögens berechnet habe nach der Formel: $i = 1 + \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$; mit dieser Zahl wurde die von dem Salzsäureüberschufs verursachte Gefrierpunktserniedrigung berechnet:

$$\Delta_{HCl} = 1{,}84 \,.\, i_{HCl}\ ([Cl]—2[Zr]).$$

Dann gibt die Differenz $\Delta—\Delta_{HCl}$ die Gefrierpunktserniedrigung $\Delta_{ZrOCl_2}$, welche von den Molekülarten bewirkt wird, die durch Vereinigung

die Verbindung $ZrOCl_2$ bilden könnten. Schliefslich erhält man mit Hilfe dieses Wertes den isotonischen Koeffizienten: $i_{ZrOCl_2} = \frac{\Delta_{ZrOCl_2}}{1{,}84[Zr]}$.

Dieser Wert müfste kleiner sein als der isotonische Koeffizient reiner Zirkonoxychloridlösungen (S. 59.) bei gleicher Zirkonkonzentration, wenn in den hier untersuchten Lösungen die nämlichen Gleichgewichte vorlägen. Sind diese Gleichgewichte vorwiegend hydrolytischer Art, so müfste die Dissoziation durch den Überschufs des einen Reaktionsproduktes (freie Salzsäure) zurückgedrängt sein; ebenso würde aber in gleicher Richtung die elektrolytische Dissoziation des Zirkonoxychlorides infolge der aus der Salzsäure stammenden Chlorionen beeinflufst werden.

Ähnlich wie im Falle der Aluminiumchloridlösungen widersprechen die Ergebnisse dieser Annahme vollkommen, wie aus den folgenden Tabellen zu ersehen ist:

| [Zr] | [Cl] | Δ | [Cl]-2[Zr] | $\Delta_{HCl}$ | $\Delta_{ZrOCl_2}$ | $i_{ZrOCl_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Erste Lösung: | | | | | | |
| 0,06763 | 0,1787 | $0{,}51^0$ | 0,0434 | $0{,}156^0$ | $0{,}35_4^0$ | $2{,}84_5$ |
| 0,04509 | 0,1191 | $0{,}35^0$ | 0,0289 | $0{,}104^0$ | $0{,}24_6^0$ | $2{,}96_5$ |
| $0{,}03381_5$ | 0,08935 | $0{,}27^0$ | 0,02172 | $0{,}079^0$ | $0{,}19_1^0$ | 3,07 |
| 0,01691 | $0{,}04467_5$ | $0{,}14^0$ | 0,01086 | $0{,}039_5^0$ | $0{,}10^0$ | 3,21 |
| 0,008454 | 0,02234 | $0{,}07^0$ | 0,00543 | $0{,}020^0$ | $0{,}05^0$ | $3{,}21_5$ |
| Zweite Lösung: | | | | | | |
| 0,02945 | 0,07054 | $0{,}207^0$ | 0,01164 | $0{,}042^0$ | $0{,}165^0$ | $3{,}04_5$ |
| 0,01767 | 0,04232 | $0{,}131^0$ | 0,00698 | $0{,}025_5^0$ | $0{,}105_5^0$ | $3{,}24_5$ |

Leitfähigkeitsmessungen. Die zweite Lösung wurde mit verschiedenen Mengen Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit $0{,}2 \cdot 10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$ und entsprechenden Mengen 0,1042-n Salzsäure verdünnt. Die Leitfähigkeiten dieser Lösungen wurden bei 25° beobachtet und sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben:

I. Lösung durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf überschüssiges Zirkonerdehydrogel bereitet, mit Wasser verdünnt. [Cl]:[Zr] = 2,395. T = 25°.

| [Zr] | [Cl] | $\varkappa \cdot 10^5$ |
|---|---|---|
| 0,02945 | 0,07054 | 1968 |
| 0,02599 | 0,06224 | 1743 |
| 0,02325 | 0,05569 | 1575 |
| 0,02155 | 0,05161 | 1466 |
| 0,02008 | 0,04810 | 1368 |
| 0,01767 | 0,04232 | 1209 |

II. Dieselbe Lösung mit 0,1042-n Salzsäure verdünnt. $T = 25^0$.

| [Zr] | [Cl] | [Cl] : [Zr] | $\varkappa . 10^5$ | $(\varkappa_I + \varkappa_{HCl} - \varkappa_{II}) 10^5$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,02945 | 0,07054 | 2,395 | 1969 | 0 |
| 0,02850 | 0,07162 | 2,513 | 2038 | 16 |
| 0,02761 | 0,07264 | 2,631 | 2102 | 17 |
| 0,02599 | 0,07450 | $2,866_5$ | 2213 | 42 |
| 0,02454 | 0,07615 | 3,103 | 2313 | 74 |
| 0,02325 | 0,07763 | 3,339 | 2404 | 79 |
| 0,02155 | 0,07957 | 3,692 | 2528 | 87 |
| 0,02008 | 0,08125 | 4,046 | 2634 | 88 |
| 0,01880 | 0,08272 | 4,400 | 2729 | 91 |
| 0,01767 | 0,08400 | 4,754 | 2812 | 88 |

## Berechnung des Hydrolysengrades von Zirkonoxychlorid aus den Leitfähigkeitswerten.

Zur Lösung der Aufgabe den Hydrolysengrad der Zirkonoxychloridlösungen aus den Werten ihrer Leitfähigkeit zu berechnen müssen bestimmte Voraussetzungen über die Art der den Elektrizitätstransport vermittelnden Ionen gemacht werden, um dann durch Prüfung der Resultate auf Grund des Gesetzes der Massenwirkung die Berechtigung jener Voraussetzungen selbst zu erweisen oder auszuschliefsen. Endlich wird auch noch die Übereinstimmung der Ergebnisse mit den kryoskopischen Bestimmungen zu untersuchen sein.

Zunächst nahm ich an, dafs das Zirkonoxychlorid ein ternärer Elektrolyt sei, also in wäfsriger Lösung in die Ionen $ZrOCl'$, $ZrO''$ und $Cl'$ gespalten wird. Dann kommen hauptsächlich die hydrolytischen Gleichgewichte:

$$ZrO'' + H_2O \rightleftharpoons ZrOOH' + H' \quad \text{oder} \quad ZrO'' + H_2O \rightleftharpoons ZrO_2 + 2H'$$

oder beide zugleich in Betracht, weil in gröfserer Verdünnung die Ionen $ZrOCl'$ vernachläfsigt werden können. Da fast alle Chloride zweiwertiger Kationen in gleicher Konzentration gleich weit elektrolytisch dissoziiert sind,[1]) nahm ich weiterhin bei meinen Rechnungen an, dafs auch das Zirkonoxychlorid sich in diesem Punkte dem Chlorbaryum gleich verhält. Erweisen sich später die Resultate nicht in Übereinstimmung mit dem Guldberg-Waage'schen Gesetz, so dürfte gerade hier eine falsche Voraussetzung gemacht worden sein.

1) In den Ausnahmefällen handelt es sich entweder um beinahe gar nicht dissoziierende Salze wie Quecksilberchlorid oder um Abweichungen, die durch besondere Störungen wie Selbstkomplexbildung verursacht sind.

Da die Wanderungsgeschwindigkeiten aller Ionen mit Ausnahme des Wasserstoff- und Hydroxylions von gleicher Gröfsenordnung sind (S. 44), setzte ich zunächst die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions $ZrO^{\cdot\cdot}$ gleich der des Baryumions, nämlich für $^1/_2\,ZrO^{\cdot\cdot}$ und ebenso für $ZrO(OH)^{\cdot}$: $l_{25} = 64{,}75$, so dafs das Äquivalentleitvermögen der Zirkonoxychloride für unendliche Verdünnung $\Lambda_\infty = 140{,}1$ war. Erhält man auf diesem Wege brauchbare Gleichgewichtskonstanten, so kann man sie noch verbessern durch Einsetzen von anderen, wahrscheinlich kleineren Werten der Wanderungsgeschwindigkeit innerhalb der Grenzen 30 bis 80 $\frac{\Omega^{-1}\mathrm{cm}^2}{\text{g-Äqu.}}$; doch modifizieren solche Änderungen das Resultat nicht wesentlich, da die Leitfähigkeitswerte aufserdem von den Chlorionen und, wie sich später ergeben wird, hauptsächlich von den schnell wandernden Wasserstoffionen bedingt sind. In der Unsicherheit hinsichtlich des genauen Wertes der Wanderungsgeschwindigkeit der Zirkonionen liegt daher auch keine Fehlerquelle der Rechenmethode.

Diese läuft darauf hinaus durch Addition der von den einzelnen Ionenarten vermöge ihrer zuerst willkürlich angenommenen Konzentration verursachten Leitfähigkeiten den Gesamtwert zu berechnen und jene Konzentrationen so lange zu variieren, bis dieser Leitfähigkeitswert in Übereinstimmung ist mit dem beobachteten. Vorher ist aber noch die Aufgabe zu lösen, wie der Dissoziationsrückgang berechnet werden kann, den die verschiedenen Elektrolyte gegenseitig bewirken, da sie sämtlich ein gleiches Ion ($Cl'$) abspalten. Das bietet in diesem Falle eine besondere Schwierigkeit, da bekanntlich starke Elektrolyte ihren Dissoziationsgrad mit der Verdünnung nicht in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz ändern. Allgemein nimmt bei ihnen der Betrag der Ionenspaltung mit steigender Konzentration langsamer ab, als zu erwarten ist.

Auch über die Art der Berechnung des Dissoziationsgrades bestehen Zweifel, namentlich auf Grund einer Arbeit von A. A. Noyes,[1]) der eine Methode angab, den Dissoziationsgrad von Chloriden mittels der Löslichkeitsbeeinflussung von Thalliumchlorür zu berechnen. Diese Werte[2]) wichen bedeutend ab von den auf dem gewöhnlichen Wege erhaltenen: $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$. Doch zeigte Noyes in einer späteren Arbeit,[3])

1) Zeitschr. Phys. Chem. 9, 617 (1892).

2) Noch mitgeteilt in Nernst, Theor. Chem. 1904, S. 522 (mit einem Druckfehler).

3) Zeitschr. Phys. Chem. 16, 125 (1895).

dafs eine jenen Rechnungen zugrunde gelegte vereinfachende Annahme nicht zutrifft, vielmehr innerhalb der Fehlergrenzen beide Methoden das gleiche Ergebnis liefern. Zu demselben Resultate kam auch Goodwin,[1]) der den Dissoziationsgrad noch auf zwei weiteren, unabhängigen Wegen bestimmte und in Übereinstimmung fand mit dem Werte $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$. Ich benutzte daher auch bei meinen Rechnungen die aus den Äquivalentleitvermögen berechneten Dissoziationsgrade und zwar für Chlorwasserstoff nach meinen eigenen Bestimmungen (Seite 43), für Zirkonoxychlorid nach Messungen von Kohlrausch und Grüneisen für Chlorbaryum.[2])

Der Berechnung der gegenseitigen Dissoziationsbeeinflussung der in den Zirkonoxychloridlösungen enthaltenen Elektrolyte habe ich jedoch das Massenwirkungsgesetz zugrunde gelegt und zwar, indem ich seine Gültigkeit in einem bestimmten Falle annahm. In den schon erwähnten Arbeiten[3]) zeigten nämlich Noyes und Goodwin auch für starke Elektrolyte die strenge Gültigkeit der Nernst'schen Prinzipien der Löslichkeitsbeeinflussung: Bei Gegenwart eines Salzes als Bodenkörper ist in der Lösung der undissoziierte Anteil (erstes Prinzip, auf Grund der Phasenregel) und das Produkt der aktiven Massen der Ionen konstant (zweites Prinzip, entsprechend dem Gesetz der Massenwirkung). Aus der Gültigkeit dieser Prinzipien auch für starke Elektrolyte folgt die Anwendbarkeit des Gesetzes der Massenwirkung in dem besonderen Falle der Gegenwart des Elektrolyten als Bodenkörper. Doch wird man kaum hierin die eigentliche Ursache zu sehen haben und kann mit Goodwin die strenge Gültigkeit des Guldberg-Waage'schen Gesetzes bei einem Elektrolyten immer dann annehmen, wenn sein undissoziierter Anteil in verschiedenen Lösungen gleich ist.

Diese Voraussetzung diente mir als Grundlage für die Berechnung der gegenseitigen Dissoziationsbeeinflussung in den Zirkonoxychloridlösungen. Ich setze z. B. zu einer c-normalen Salzsäurelösung x Chlorionen; dann seien die Konzentrationen im Liter:

$$[Cl'] = x + c - b,$$
$$[H^{\cdot}] = c - b \text{ und}$$
$$\text{undissoziierte } [HCl] = b.$$

1) Zeitschr. Phys. Chem. 13, 613 (1894).
2) Sitz.-Ber. Berl. Akad. 1904, 1215.
3) Zeitschr. Phys. Chem. 13, 613 (1894). — 16, 125 (1895).

Ist in einer y-normalen Salzsäurelösung ohne Chlorionen, die einem anderen Elektrolyten entstammen, die Konzentration des nicht dissoziierten Teiles auch gleich b, so gilt für diesen besonderen Fall das Gesetz der Massenwirkung, nämlich:

$$(x + c - b)(c - b) = (y - b)^2 \qquad (1)$$

Die Abhängigkeit des undissoziierten Anteils von der Gesamtkonzentration der Salzsäure kenne ich aber nicht in einfacher mathematischer Form, sondern nur empirisch auf Grund der Bestimmungen des Äquivalentleitvermögens der Salzsäure:

$$b = f(y) = y\left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right) \qquad (2)$$

Eine allgemeine Auflösung der Gleichungen (1) und (2) nach den Unbekannten y und b ist daher nicht möglich und geschieht durch Näherungsrechnungen. Die erste Gleichung nach y aufgelöst lautet:

$$y = b + \sqrt{(x + c - b)(c - b)}$$

Vernachlässigt man b gegen c, so wird:

$$y' = \sqrt{c(c + x)}$$

Der als Kurve gezeichneten Funktion $b = y\left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)$ entnimmt man den zugehörigen Wert b' und erhält einen zweiten Näherungswert:

$$y'' = b' + \sqrt{(x + c - b')(c - b')}$$

mit einem entsprechenden b''. In dieser Weise rechnet nan weiter bis $b^{(n)} = b^{(n-1)}$ ist.

In ganz analoger Weise wurde der undissoziierte Anteil b einer c-äquivalentnormalen Zirkonoxychloridlösung berechnet, zu der x Chlorionen aus einem anderen Elektrolyten hinzugefügt waren. In diesem Falle seien:

$$[Cl'] = x + c - b$$
$$[\tfrac{1}{2}\,ZrO^{\cdot\cdot}] = c - b \text{ und}$$
$$[\tfrac{1}{2}\,ZrOCl_2] = b.$$

Dann ist für eine y-normale Zirkonoxychloridlösung:

$$(x + c - b)^2 . (c - b) = (y - b)^3$$

oder:
$$y = b + \sqrt[3]{(x + c - b)^2 (c - b)}$$

mit einem ersten Näherungswert: $y' = \sqrt[3]{c(c + x)^2}$, dem ein Wert b'

entspricht, der der Kurve $b = y\left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)$ entnommen wird, die mit Hilfe der Äquivalentleitvermögen des Chlorbariums gezeichnet wurde. Auch hier rechnet man in der für Salzsäure gezeigten Weise weiter und nimmt als den richtigen Wert für die Konzentration des undissoziierten Salzes: $b^{(n)} = b^{(n-1)}$.

Nun sind in Wirklichkeit die Konzentrationen x der aus dem zweiten Elektrolyten stammenden Chlorionen nicht bekannt; die Näherungsrechnung ist daher eine doppelte oder, wenn das Salz ZrO(OH)Cl noch hinzukommt, eine dreifache. Für dieses letzte wurde übrigens der gleiche Dissoziationsgrad angenommen wie für eine äquimolekulare Salzsäure, was jedenfalls nur einen geringen Fehler bedingt, sofern das Salz überhaupt ein binärer Elektrolyt ist.

Auf diesem Wege findet man z. B. für die an Zirkonoxychlorid 0,05120-äquivalentnormale und für Salzsäure 0,04168-normale Lösung folgende Konzentrationen der Produkte der elektrolytischen Dissoziation, wenn man keine Hydrolyse annimmt:

$$[^1/_2\,ZrO^{\cdot\cdot}] = 0{,}03451, \qquad [^1/_2\,ZrOCl_2] = 0{,}01669,$$
$$[Cl'] = 0{,}07287, \qquad [HCl] = 0{,}00332,$$
$$[H^{\cdot}] = 0{,}03836.$$

Eine derart zusammengesetzte Lösung würde die spezifische Leitfähigkeit besitzen:

$$\varkappa = (3{,}836.427{,}3 + 3{,}451.140{,}1)10^{-5} = 2122{,}6.10^{-5},$$

da für HCl bei 25°: $\Lambda_\infty = 427{,}3$, für $^1/_2\,BaCl_2$: $\Lambda_\infty = 140{,}1$ ist. Beobachtet wurde jedoch der Wert: $\varkappa = 2604.10^{-5}$ (S. 60).

Die Differenz ist verursacht durch die infolge der Hydrolyse anzunehmenden, schneller wandernden Wasserstoffionen, so dafs wir die Gleichung erhalten:

$$\Delta\varkappa \,.\, 10^5 = 481{,}4 = 100[H^{\cdot}](l_{H^{\cdot}} - \frac{1}{2} l_{^1/_2 Ba^{\cdot\cdot}})$$

oder

$$[H^{\cdot}] = 4{,}814 : 320{,}4 = 0{,}01503.$$

In der Tat ist jedoch die durch Hydrolyse abgespaltene Salzsäure noch etwas gröfser anzunehmen, da infolge der gröfseren Chlorionenkonzentration die elektrolytische Dissoziation der einzelnen Salze noch weiter zurückgedrängt wird. So findet man schliefslich durch weitere Näherungsrechnungen folgende Ionenkonzentrationen, die den beobachteten Leitfähigkeitswert verursachen würden:

$[^1/_2 ZrO^{\cdot\cdot}] = 0{,}00950$, $[^1/_2 ZrOCl_2] = 0{,}00960$,
$[ZrO(OH)^{\cdot}] = 0{,}01454$, $[ZrO(OH)Cl] = 0{,}00151$,
$[Cl'] = 0{,}07711$, $[HCl] = 0{,}00466$,
$[H^{\cdot}] = 0{,}05307$.

Dieselbe Rechnung wurde noch für zwei andere Lösungen ausgeführt und dann für die gleichen drei Lösungen unter der Annahme der Dissoziation nach der zweiten Hydrolysenstufe, wobei natürlich dem Zirkondioxyd keine Leitfähigkeit zugeschrieben wurde. In der folgenden Tabelle sind die Konzentrationen der für die Gleichgewichte in Betracht kommenden Dissoziationsprodukte angegeben, sowie die aus ihnen berechneten Gleichgewichtskonstanten, nämlich:

$$k = \frac{[H^{\cdot}][ZrO(OH)^{\cdot}]}{[ZrO^{\cdot\cdot}]} \quad \text{bezw.} \quad \frac{[H^{\cdot}]^2[ZrO_2]}{[ZrO^{\cdot\cdot}]}$$

und, wenn der Zirkonerde als Kolloid konstante aktive Masse zukommt: $k' = \frac{[H^{\cdot}]^2}{[ZrO^{\cdot\cdot}]}$. Entsprechende Bedeutung haben die aus den Konzentrationen der Zerfallsprodukte berechneten isotonischen Koeffizienten i und i', d. h. der letzte Wert gilt für den Fall, dafs die Zirkonerde kolloidal gelöst ist.

| Ursprüngl. Mengen: | | Infolge Dissoziation: | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[^1/_2 ZrOCl_2]$ | $[HCl]$ | $[^1/_2 ZrO^{\cdot\cdot}]$ | $[^1/_2 ZrO(OH)^{\cdot}]$ | $[^1/_2 ZrO_2]$ | $[H^{\cdot}]$ | k | k' | i | i' |
| 1. 0,05120 | 0 | 0,01384 | 0,02894 | — | 0,01447 | 0,030 | — | 3,27 | — |
| | | 0,02649 | — | 0,01601 | 0,01507 | 0,00014 | 0,017 | 3,23 | 2,94 |
| 2. 0,08534 | 0 | 0,02176 | 0,04676 | — | 0,02338 | 0,050 | — | 3,20 | — |
| | | 0,04207 | — | 0,02648 | 0,02440 | 0,00038 | 0,028 | 3,23 | 2,87 |
| 3. 0,05120 | 0,04168 | 0,00950 | 0,02908 | — | 0,05307 | 0,16 | — | — | — |
| | | 0,02062 | — | 0,01713 | 0,05418 | 0,0024 | $0{,}28_5$ | — | — |

Somit erweisen sich die beiden k-Werte und der k'-Wert als nicht konstant; ihr Gang findet in derselben Richtung statt, so dafs dadurch auch das Zusammenwirken der beiden angenommenen hydrolytischen Gleichgewichte ausgeschlossen wird. Das Gleiche zeigen die isotonischen Koeffizienten, die viel gröfser berechnet werden, als sie auf kryoskopischem Wege bestimmt worden waren (Seite 59).

Besonders auffällig ist, dafs bei den hier gemachten Voraussetzungen die Konzentration der Hydrolysenprodukte in einer Zirkonoxychloridlösung mit Salzsäurezusatz (Lösung 3) gröfser sein würde, als in der gleichkonzentrierten reinen Salzlösung (Lösung 1; man

vergleiche die Werte [$^1/_2$ZrO(OH)$^{\cdot}$] und [$^1/_2$ZrO$_2$]). Das ist unmöglich, welcher Art auch immer das hydrolytische Gleichgewicht sein mag. Eine Übereinstimmung mit den Prinzipien der Massenwirkung ist daher nur denkbar, wenn der Hydrolysengrad noch gröfser ist, als er sich nach den dieser Rechnung zugrunde gelegten Annahmen ergeben hat. Man erhält nun gröfsere Konzentrationen der Wasserstoffionen, wenn man für die Wanderungsgeschwindigkeiten der Zirkonionen ZrO$^{\cdot\cdot}$ und ZrO(OH)$^{\cdot}$ kleinere Werte einsetzt; doch werden dadurch nur geringfügige Modifikationen erreicht.

So wurde dann schliefslich die Voraussetzung gemacht, dafs die Leitfähigkeit der Zirkonoxychloridlösungen allein durch die Salzsäure bedingt sei, während die nicht hydrolytisch gespaltenen Salze Nichtelektrolyte seien wie das Zinnchlorid.[1]) Die Salzsäurekonzentrationen wurden daher einfach einer Leitfähigkeitskurve für Salzsäure entnommen.

In der Tat findet man dann in Übereinstimmung mit der Theorie einen Rückgang des Hydrolysengrades $\alpha$ bei Zusatz von Salzsäure. Ferner zeigt der Quotient $k = \frac{[H^{\cdot}].[ZrO(OH)Cl]}{[ZrOCl_2]}$ leidliche Konstanz, doch fehlt eine Deutung auf Grund des Massenwirkungsgesetzes; vielmehr erfordert das Gleichgewicht:

$$ZrOCl_2 + H_2O \rightleftharpoons ZrO(OH)Cl + H^{\cdot} + Cl'$$

die Konstanz des Quotienten: $k' = \frac{[H^{\cdot}]^2.[ZrO(OH)Cl]}{[ZrOCl_2]}$, die nicht eintrifft.

Doch ist noch eine weitere Möglichkeit zu beachten: Die annähernde Konstanz des Hydrolysengrades $\alpha = \frac{[ZrO(OH)Cl]}{[^1/_2ZrO(OH)Cl] + [^1/_2ZrOCl_2]}$ weist darauf hin, dafs wir es bei dieser Hydrolyse mit einer vollständig verlaufenden Reaktion zu tun haben, vielleicht mit der Bildung des Salzes ZrO(OH)Cl, da $\alpha$ ungefähr gleich 0,5 ist. Die geringe Abweichung wäre dann einer etwas kleineren Wanderungsgeschwindigkeit der Wasserstoff- und Chlorionen zuzuschreiben, wie sie meist beobachtet wird in Lösungen, die gleichzeitig Nichtelektrolyte enthalten.[2])

---

1) Zeitschr. Anorg. Chem. 23, 1 (1900).
2) Hantzsch, Ber. 38, 2145 (1905).

In der folgenden Tabelle ist eine möglichst gleichmäfsige Auswahl der Rechnungsresultate aus dem untersuchten Konzentrationsgebiet wiedergegeben, während die fortgelassenen sich diesen vollkommen anschliefsen.

| Ursprüngl. Mengen: | | Dissoziationsprodukte: | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[^1/_2ZrOCl_2]$ | [HCl] | [H'] = [Cl'] | [ZrO(OH)Cl] | $[^1/_2ZrOCl_2]$ | $\alpha$ | k | k' | i | i' |
| 0,05120 | 0 | 0,02375 | 0,02464 | 0,00192 | 0,48 | 0,61 | 0,014 | 2,89 | 1,89 – 1,96 |
| 0,05120 | 0,04168 | 0,06094 | 0,02356 | 0,00408 | 0,46 | 0,70 | 0,043 | — | — |
| 0,05818 | 0 | 0,02680 | 0,02786 | 0,00246 | 0,48 | 0,60 | 0,016 | 2,88 | 1,88 – 1,96 |
| 0,05818 | 0,03315 | 0,05596 | 0,02649 | 0,00520 | $0,45_5$ | 0,58 | 0,032 | — | — |
| 0,06737 | 0 | 0,03056 | 0,03188 | 0,00361 | 0,47 | 0,54 | $0,016_5$ | 2,85 | 1,85 – 1,96 |
| 0,06737 | 0,02194 | 0,04973 | 0,03079 | 0,00579 | 0,46 | 0,52 | 0,026 | — | — |
| 0,07530 | 0 | 0,03405 | 0,03562 | 0,00406 | 0,47 | 0,60 | 0,020 | 2,85 | 1,85 – 1,95 |
| 0,07530 | 0,01226 | 0,04433 | 0,03452 | 0,00626 | 0,46 | 0,48 | 0,022 | — | — |
| 0,08534 | 0 | 0,03819 | 0,04011 | 0,00512 | 0,47 | 0,60 | 0,023 | $2,83_5$ | $1,83_5$ – 1,95 |

Unter i sind die isotonischen Koeffizienten angegeben, die aus den Konzentrationen der Ionen und undissoziierten Moleküle berechnet wurden, unter i' jedoch jene Werte, die sich ergeben, wenn die beiden Zirkonoxychloride als hochkomplexe Moleküle oder kolloidal gelöst sind, also nur die Salzsäure und ihre Ionen osmotischen Druck ausüben. Dabei ist die obere Grenze der letzten Werte berechnet unter der Annahme, dafs die Ionenkonzentration infolge verminderter Wanderungsgeschwindigkeit zu klein erscheint und die Hydrolyse in Wirklichkeit bis zur Bildung des Salzes ZrO(OH)Cl verläuft. Die Werte von i' stimmen am besten überein mit den isotonischen Koeffizienten, wie sie aus den Messungen der Gefrierpunktserniedrigung berechnet wurden (Seite 59).

Demnach zeigen die Leitfähigkeits- und kryoskopischen Bestimmungen, dafs die Hydrolyse in der Hauptsache zur Bildung des Salzes ZrO(OH)Cl führt, welches jedoch keinen nennenswerten osmotischen Druck ausübt infolge Selbstkomplexbildung, ähnlich wie die schwach basischen Hydroxyde selbst. Die geringen Abweichungen sind vorauszusehen, da bekanntlich keine Reaktion quantitativ verläuft, sondern nur Gleichgewichtszustände erreicht werden, wie hier aus der, wenn auch sehr kleinen Zurückdrängung der Hydrolyse durch Salzsäure geschlossen werden mufs. Auch darf man das kolloidale Zirkonoxychlorid nicht als absoluten Nichtelektrolyten betrachten; man mufs vielmehr auch bei ihm nach der Theorie Billitzers eine geringe Ionenspaltung annehmen.

**Die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit einer Zirkonoxychloridlösung.**

Gleichzeitig mit der Änderung der analytischen Reaktionen einer frisch hergestellten Zirkonoxychloridlösung findet eine Zunahme ihrer Leitfähigkeit statt, die von R. Ruer[1]) gemessen wurde. Man kann versuchen die zeitliche Änderung nach den Prinzipien der Massenwirkung auf hydrolytische Spaltungsreaktionen zurückzuführen und würde damit auch neue Anhaltspunkte gewinnen für die am Gleichgewicht beteiligten Molekülarten.

Diese Rechnungen gelten natürlich nur unter der Voraussetzung, dafs die Leitfähigkeit der Lösung immer nur von der Salzsäure verursacht wird. Deren Konzentration x zu einem bestimmten Zeitpunkt wurde daher einer Leitfähigkeitskurve für Salzsäure entnommen; dann war die Konzentration des Salzes ZrO(OH)Cl auch gleich x und die des Salzes $ZrOCl_2$ gleich $0{,}0624 - x$, da Ruer seine Beobachtungen an einer Lösung machte mit 0,0624 Grammolekülen Zirkonoxychlorid im Liter. So stellte ich eine Reihe von Differentialgleichungen auf für die Geschwindigkeit der Salzsäurebildung, die zu deuten wären dadurch, dafs die Zirkonoxychloride einmal als hochkomplexe Salze mit konstanter aktiver Masse wirken oder in anderen Fällen als einfache Moleküle ihrer Konzentration proportional:

1. Ist $\frac{dx}{dt} = k_1(0{,}0624 - x) - k_2 x$, so ist im Gleichgewicht: $k_1 = \frac{x k_2}{0{,}0624 - x} = 16{,}33\, k_2$. Also: $\frac{dx}{dt} = k_2(1{,}019 - 17{,}33\, x)$. Oder in integrierter Form:

$$t + C = \frac{1}{k_2}\int \frac{dx}{1{,}019 - 17{,}33\, x} = \frac{1}{17{,}33\, k_2} \ln \frac{1}{1{,}019 - 17{,}33\, x}.$$

Aus dem bestimmten Integral erhält man:

$$k_2 = \frac{0{,}1328}{t_{II} - t_I} \log \frac{1{,}019 - 17{,}33\, x_I}{1{,}019 - 17{,}33\, x_{II}}.$$

Diese Werte sind in der Tabelle (S. 74) unter k aufgeführt.

2. Erfolgt die Hydrolyse nach dem Gesetze: $\frac{dx}{dt} = k_1(0{,}0624 - x) - k_2 x^2$, so ist im Gleichgewicht: $k_1 = \frac{x^2 k_2}{0{,}0624 - x} = 0{,}960\, k_2$. Also:

1) Zeitschr. Anorg. Chem. 43, 283 (1905).

$\frac{dx}{dt} = k_2(0{,}0599 - 0{,}96\,x - x^2)$. Oder in integrierter Form:

$$t + C = \frac{1}{k_2}\int \frac{dx}{0{,}0599 - 0{,}96\,x - x^2} = -\frac{1}{k_2}\int \frac{dx}{(x-\xi_1)(x-\xi_2)} =$$

$$= \frac{1}{k_2(\xi_1 - \xi_2)} \ln \frac{x-\xi_2}{x-\xi_1}.$$

In dieser Gleichung bedeuten $\xi_1$ und $\xi_2$ die Wurzeln der quadratischen Gleichung, die wir erhalten, wenn wir den Nenner durch den Faktor von $x^2$, also durch $-1$ dividieren und gleich 0 setzen, nämlich:

$$\xi_1 = 0{,}05880 \qquad \xi_2 = -1{,}0192.$$

So erhält man aus dem bestimmten Integral:

$$k_2 = \frac{2{,}1359}{t_{II} - t_I} \log \frac{(1{,}0192 + x_{II})(0{,}0588 - x_I)}{(1{,}0192 + x_I)(0{,}0588 - x_{II})}.$$

Diese Werte sind in der Tabelle unter $k_1$ angegeben.

3. Ist $\frac{dx}{dt} = k_1(0{,}0624 - x) - k_2 x^3$, so ist im Gleichgewicht: $k_1 = \frac{x^3 k_2}{0{,}0624 - x} = 0{,}05647\,k_2$. Also: $\frac{dx}{dt} = k_2(0{,}003524 - 0{,}05647x - x^3)$.

Oder in integrierter Form:

$$t + C = \frac{1}{k_2}\int \frac{dx}{0{,}003524 - 0{,}05647\,x - x^3} = \frac{1}{k_2}\int \frac{dx}{(\xi_1 - x)(\xi_2 - x)(\xi_3 - x)} =$$

$$= \frac{1}{k_2}\left[\frac{1}{(\xi_2-\xi_1)(\xi_3-\xi_1)} \ln \frac{x}{\xi_1 - x} + \frac{1}{(\xi_1-\xi_2)(\xi_3-\xi_2)} \ln \frac{1}{\xi_2 - x} + \frac{1}{(\xi_1-\xi_3)(\xi_2-\xi_3)} \ln \frac{1}{\xi_3 - x}\right]$$

In dieser Gleichung bedeuten $\xi_1$, $\xi_2$ und $\xi_3$ die Wurzeln der kubischen Gleichung:

$$x^3 + 0{,}05647\,x = 0{,}003524;$$

nämlich: $\xi_1 = 0{,}05880 \qquad \xi_2 = -0{,}02940 + 0{,}2430\,i$

$$\xi_3 = -0{,}02940 - 0{,}2430\,i.$$

Aus dem bestimmten Integral erhält man dann:

$$k_2 = \frac{1}{t_{II} - t_I}$$

$$\Big\{34{,}45 \log \frac{(0{,}0588 - x_I)[0{,}059065 + (0{,}0294 + x_{II})^2]}{(0{,}0588 - x_{II})\sqrt{[(0{,}0294 + x_I)(0{,}0294 + x_{II}) + 0{,}059065]^2 + 0{,}059065(x_{II} - x_I)^2}}$$

$$+ 5{,}429 \operatorname{arctg} \frac{0{,}243(x_{II} - x_I)}{(0{,}0294 + x_I)(0{,}0294 + x_{II}) + 0{,}059065}\Big\}.$$

Diese Werte finden sich in der Tabelle unter $k_2$.

Hat auch das Salz $ZrOCl_2$ konstante aktive Masse, so lassen sich noch folgende Gleichungen aufstellen:

4. Ist $\frac{dx}{dt} = k_1 - k_2 x$, so ist im Gleichgewicht: $k_1 = x\,k_2 = 0{,}0588\,k_2$.

Also: $\frac{dx}{dt} = k_2(0{,}0588 - x)$. Oder in integrierter Form:

$t + C = \frac{1}{k_2}\int \frac{dx}{0{,}0588 - x} = \frac{1}{k_2} \ln \frac{1}{0{,}0588 - x}$. Das bestimmte Integral ergibt: $k_2 = \frac{2{,}3026}{t_{II} - t_I} \log \frac{0{,}0588 - x_I}{0{,}0588 - x_{II}}$.

Diese Werte sind in der Tabelle unter $k_3$ wiedergegeben.

5. Ist $\frac{dx}{dt} = k_1 - k_2 x^2$, so ist im Gleichgewicht: $k_1 = x^2 k_2 = 0{,}003457\,k_2$.

Also: $\frac{dx}{dt} = k_2(0{,}003457 - x^2)$. Oder in integrierter Form:

$t + C = \frac{1}{k_2}\int \frac{dx}{0{,}003457 - x^2} = \frac{1}{0{,}1176\,k_2} \ln \frac{0{,}0588 + x}{0{,}0588 - x}$.

Aus dem bestimmten Integral erhält man:

$$k_2 = \frac{19{,}58}{t_{II} - t_I} \log \frac{(0{,}0588 + x_{II})(0{,}0588 - x_I)}{(0{,}0588 + x_I)(0{,}0588 - x_{II})}.$$

Diese Werte sind in der Tabelle unter $k_4$ angegeben.

Nehmen wir weiterhin an, die Ionenkonzentrationen würden aus den Leitfähigkeitswerten um 5,7 % zu niedrig berechnet, die Salzsäurekonzentration wäre also im Gleichgewicht 0,0624 Grammmoleküle im Liter, so hätten wir es mit einer vollständig verlaufenden Reaktion zu tun, und es kämen noch folgende Gleichungen in Betracht:

6. $\frac{dx}{dt} = k(0{,}0624 - x)$ lautet in integrierter Form: $t + C = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{0{,}0624 - x}$.

Aus dem bestimmten Integral ergibt sich:

$$k = \frac{2{,}3026}{t_{II} - t_I} \log \frac{0{,}0624 - x_I}{0{,}0624 - x_{II}}.$$

Diese Werte finden sich in der Tabelle unter $k'$ verzeichnet, während die Salzsäurekonzentrationen 1,057 x unter $x'$ angegeben sind.

Wenn wiederum das Salz $ZrOCl_2$ mit konstanter aktiver Masse wirksam wäre, so würde

7. $\frac{dx}{dt} = k$ das Gesetz des Verlaufs seiner hydrolytischen Spaltung sein.

In integrierter Form lautet dieses: $k = \frac{x_{II} - x_I}{t_{II} - t_I}$. Die Werte dieses Quotienten sind in der Tabelle unter dem Zeichen $\frac{\Delta x'}{\Delta t}$ wiedergegeben.

Leitfähigkeit und hydrolytische Spaltung einer Zirkonoxychloridlösung t Minuten nach der Auflösung. $[ZrOCl_2] = 0{,}0624$. $T = 18^0$.

| t | $\varkappa.10^5$ | x | k | $k_1$ | $k_2$ | $k_3$ | $k_4$ | x′ | k′ | $\frac{\Delta x'}{\Delta t}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0′ | 0? | 0? | | | | | | 0? | | |
| 5′ | 1469 | 0,04058 | $(0{,}013_5)$ | (0,22) | (3,8) | (0,23) | (2,9) | 0,04303 | (0,23) | $(86{,}1.10^{-4}$ |
| 10′ | 1556 | 0,04303 | 0,0017 | 0,027 | 0,45 | 0,029 | 0,29 | 0,04567 | 0,029 | $5{,}28.10^-$ |
| 60′ | 1867 | 0,05191 | $9{,}5_5.10^{-4}$ | $0{,}015_5$ | 0,25 | 0,017 | $0{,}15_5$ | 0,05510 | 0,017 | $1{,}89.10^-$ |
| 210′ | 1965 | 0,05474 | $2{,}0.10^{-4}$ | 0,0033 | $0{,}053^5$ | 0,0035 | 0,031 | 0,05808 | 0,0035 | $1{,}99.10^-$ |
| 300′ | 1980 | 0,05516 | $7{,}0.10^{-5}$ | 0,0011 | 0,018 | 0,0012 | 0,011 | 0,05852 | 0,0012 | $4{,}89.10^-$ |
| 360′ | 1984 | 0,05528 | $3{,}2.10^{-5}$ | $5{,}2.10^{-4}$ | 0,0084 | $5{,}6.10^{-4}$ | 0,0049 | 0,05865 | $5{,}7.10^{-4}$ | $2{,}17.10^-$ |
| 1440′ | 2024 | 0,05643 | $2{,}1.10^{-5}$ | $3{,}4.10^{-4}$ | 0,0055 | $3{,}7.10^{-4}$ | 0,0032 | 0,05985 | $3{,}6.10^{-4}$ | $1{,}11.10^-$ |
| 2880′ | 2071 | 0,05778 | $3{,}4.10^{-5}$ | $5{,}4.10^{-4}$ | 0,0088 | $5{,}8_5.10^{-4}$ | 0,00505 | 0,06129 | $5{,}8.10^{-4}$ | $1{,}00.10^-$ |
| 4320′ | 2104 | 0,05871 | $9{,}7.10^{-5}$ | 0,0016 | 0,025 | 0,0017 | 0,014 | 0,06230 | 0,0017 | $7{,}01.10^-$ |
| 10080′ | 2107 | 0,05880 | — | — | — | — | — | 0,06240 | — | $1{,}74.10^-$ |

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dafs die Leitfähigkeitszunahme auf keine der angeführten, einfachen Reaktionen allein zurückgeführt werden kann. Vielmehr hat es den Anschein, als ob aufser der hydrolytischen Spaltung noch andere Reaktionen die Leitfähigkeitsänderung beeinflufsten. Gerade der gleichzeitig stattfindende Wechsel des analytischen Verhaltens deutet vielleicht darauf hin, dafs das Zirkonoxychlorid zunächst als echtes, elektrolytisch dissoziierendes Salz gelöst wird. Dieses verwandelt sich durch Selbstkomplexbildung in ein elektrisch neutrales, vielfach molekulares Salz einer schwachen Base und erleidet gleichzeitig, vielleicht erst infolge jener Reaktion eine hydrolytische Spaltung. Dann erscheinen natürlich die Salzsäurekonzentrationen kurz nach der Herstellung der Lösung, wie sie aus den Leitfähigkeitswerten berechnet wurden, zu grofs; die Reaktionsgeschwindigkeit mufs anfangs kleiner, später gröfser sein, als sie nach den oben gemachten Voraussetzungen sich ergeben hatte. Der Vergleich mit den Werten der Tabelle zeigt, dafs auf diesem Wege eine Konstanz möglich ist; doch ist eine genaue Prüfung nicht ausführbar,

so lange die Anhaltspunkte dafür fehlen, in welchem Mafse das neutrale Salz und die Salzsäure die Leitfähigkeit verursachen.

Zugunsten der Annahme, dafs das Zirkonoxychlorid zunächst als Elektrolyt gelöst wird, spricht auch der Umstand, dafs schon nach 5 Minuten die spezifische Leitfähigkeit der 0,0624-molekularnormalen Salzlösung $1469.10^{-5}$ reziproke Ohmcentimeter betrug, also im Momente der Auflösung wahrscheinlich auch schon ein Elektrizitätstransport in der Flüssigkeit möglich war.

### Theoretische Ergebnisse.

Die Geschwindigkeit der Esterverseifung und der Rohrzuckerinversion in einer Zirkonoxychloridlösung sowie ihr abnorm grofses Äquivalentleitvermögen: zwischen 191 und 198 $\frac{\Omega^{-1}\text{cm}^2}{\text{g-Äqu.}}$ in dem untersuchten Konzentrationsgebiet (siehe S. 59) zeigen sofort, dafs dieses Salz weitgehend hydrolytisch gespalten ist. Ebenso deutet der niedrige Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit gleich 1,8%, auf $\varkappa_{18}$ bezogen, darauf hin, dafs die Leitfähigkeit nur durch Salzsäure verursacht wird, da allgemein Säuren kleine Temperaturkoeffizienten besitzen. Salzsäure: 1,6 bis 1,7%, Salze gröfsere im Durchschnitt 2,3%. Durch eine genauere Betrachtung der Leitfähigkeitswerte und den Vergleich mit den isotonischen Koeffizienten derselben Lösungen (Seite 70) ist es sogar wahrscheinlich gemacht, dafs der Hydrolysengrad ungefähr 50% beträgt, so dafs eine Zirkonoxychloridlösung einige Tage nach der Herstellung wesentlich aus Salzsäure und einer Verbindung ZrO(OH)Cl bestehen würde. Diese entspricht in ihrer Zusammensetzung dem Endemann'schen Zirkonoxychlorid (Seite 29), das aus der alkoholischen Lösung des gewöhnlichen Salzes mit Äther gefällt wird.

Der Zustand einer gealterten Zirkonoxychloridlösung entspricht jedoch keinem wahren Gleichgewicht. Zwar bleibt die Leitfähigkeit nach dem dritten Tage konstant; kocht man aber die Lösung kurze Zeit, so ist auch nach dem Erkalten die Leitfähigkeit bedeutend gröfser als zuvor und nimmt im Laufe von einigen Tagen nur unbedeutend wieder ab. Ich teile folgende von Ruer an der 0,0624-molekularnormalen Lösung gemachten Beobachtungen mit und füge die den Leitfähigkeiten entsprechenden Salzsäurekonzentrationen und Hydrolysengrade bei:

| Zeit nach dem Auflösen: | $\varkappa_{18} \cdot 10^5$ | [HCl] | $\alpha$ |
|---|---|---|---|
| 7 Tage | 2107 | 0,05880 | 0,47 |
| nach dem Aufkochen: | | | |
| 0 Tage | 2777 | 0,07830 | 0,63 |
| 2 „ | 2729 | 0,07683 | 0,62 |
| 3 „ | 2722 | 0,07664 | 0,61 |

Auch das analytische Verhalten wird durch Kochen dauernd geändert (Seite 52—54). Diese irreversibeln Änderungen kann man nicht einfach auf die Zunahme des Hydrolysengrades zurückführen. Durch weitere Versuche hat Ruer nachgewiesen, dafs es sich hierbei um eine Umwandlung der Zirkonerde in ein isomeres, schwächer basisches Oxyd, die Metazirkonerde handelt, so dafs die Zunahme der hydrolytischen Spaltung als Folge dieses Vorganges erscheint. Es gelang ihm nämlich die Darstellung der „reinen“ Metazirkonerde durch Dialyse einer viele Tage lang gekochten Zirkonoxychloridlösung, und dieses Kolloid war fällbar durch Zusatz verschiedener Elektrolyte, auch von Salzsäure (siehe Seite 30).

Da es sich aber bei der Umwandlung der Zirkonerde in die Metaform wie bei allen schwach basischen Hydroxyden niemals um einheitliche chemische Verbindungen handelt, ist es jedenfalls richtiger, in den Zirkonoxychloridlösungen nicht Gemische des normalen Salzes und des Metaoxychlorids anzunehmen, sondern deren analytische Verschiedenheiten auf eine mehr oder weniger weit erfolgte Polymerisierung des Salzes zurückzuführen. Indem die kondensierten Oxyde kontinuierlich schwächer basische Eigenschaften haben, findet zugleich eine Zunahme der Hydrolyse statt. Dafs dieser Vorgang schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, folgte aus den geringen osmotischen Konstanten der gealterten Lösungen (Seite 70). Die Änderung der analytischen Eigenschaften infolge des Alterungsprozesses bei gewöhnlicher Temperatur und die langsam fortschreitende Hydrolyse ist daher auch schon eine Folge der Umwandlung in das Metaoxyd, d. h. der Selbstkomplexbildung des Salzes und der Polymerisierung der Zirkonerde.

Sofort nach der Auflösung von Zirkonoxychlorid dürften sogar Zirkonkationen in Lösung sein, da Ruer bei qualitativen Überführungsversuchen[1]) eine Wanderung des Zirkons zur Kathode feststellen konnte. Allerdings macht er keine Angaben über das Alter der benutzten Lösungen und, da es sich nur um qualitative Versuche

1) Zeitschr. Anorg. Chem. 42, 97 (1904).

handelt, ist auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs nur eine mechanische Überführung des Zirkonerdehydrosols oder eines stark basischen Oxychlorides beobachtet wurde. Immerhin ist aber auch durch die Diskussion des zeitlichen Verlaufs der Leitfähigkeitszunahme (Seite 74) die Annahme wahrscheinlich gemacht, dafs auch bei gewöhnlicher Temperatur das normale Salz sich zunächst in ein höher molekulares umwandelt und gleichzeitig der hydrolytische Zerfall stattfindet.

Die weitere Umwandlung wird durch die Gegenwart der Salzsäure gehemmt, wie ja auch zugefügte Salzsäure in der Tat einen wenn auch sehr geringen Rückgang der Hydrolyse bewirkt (S. 70). So wird ein scheinbarer Gleichgewichtszustand erreicht, und ich prüfte auch meine Bestimmungen durch den Vergleich mit den Ruer'schen Zahlen. Diese rechnete ich mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten $\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{20} = 0{,}0181$ auf die Temperatur 25° um und extrapolierte andererseits meine Bestimmungen auf die gleiche Konzentration graphisch mittels einer Kurve des Äquivalentleitvermögens in Abhängigkeit von der linearen Konzentration (S. 46). So erhielt ich:

| $[^1/_2ZrOCl_2]$ | $\varkappa . 10^5$ | $\Lambda$ | |
|---|---|---|---|
| 0,08534 | 1632 | 191,2 | |
| 0,1248 | 2300 | 184 | (extrapoliert) |
| | 2363 | 189,3 | (R. Ruer) |

Da die Ausgangslösung mehrere Tage die Leitfähigkeit $1632 . 10^{-5}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ behielt, habe ich meine Versuche mit einer Lösung ausgeführt, die schon das scheinbare Gleichgewicht erreicht hatte; die Extrapolation führt auch zu einer hinreichenden Übereinstimmung mit dem Ruer'schen Werte.

Auch das normale Zirkonerdehydrogel erfährt schon in der Kälte eine langsame Umwandlung in die Metaform. Denn von verdünnter Salzsäure wird es zwar aufgelöst, ohne dafs jedoch das Gleichgewicht zurückgebildet wird, welches in einer bei gewöhnlicher Temperatur gealterten Lösung des kristallisierten Salzes besteht. Die kryoskopischen Versuche zeigten dies (S. 62), da in der Zirkonerdehydrogel-Salzsäurelösung auf die gleiche Anzahl Zirkonerdemoleküle eine gröfsere Menge osmotisch drückender Moleküle kommen als in der Lösung des Zirkonoxychlorids (S. 59). Noch deutlicher erkennt man den Unterschied im Betrag der hydrolytischen Spaltung beim Vergleich der Leitfähigkeitswerte. Zu einigen dieser Bestimmungen (S. 62, 63) habe ich die entsprechenden Salzsäurekonzentrationen aufgesucht und dann den Hydrolysengrad $\alpha$ berechnet:

| [Zr] | [Cl] | [Cl] : [Zr] | $\varkappa . 10^5$ | [HCl] | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,02945 | 0,07054 | 2,395 | 1968 | 0,04869 | 0,63 |
| 0,01767 | 0,04232 | | 1209 | 0,02945 | 0,64 |
| 0,01767 | 0,08400 | 4,754 | 2812 | 0,07073 | $0,62_5$ |

Die hydrolytische Spaltung in der durch Sättigung verdünnter Salzsäure mit Zirkonerdehydrogel bereiteten Lösung ist also gerade so weit vorgeschritten wie in einer kurze Zeit aufgekochten Lösung des kristallisierten Zirkonoxychlorids. Gegen zugefügte Salzsäure verhält sich jene Lösung ebenso wie eine gewöhnliche Zirkonoxychloridlösung: die Hydrolyse wird nur in sehr geringem Grade zurückgedrängt; die immerhin beträchtliche Leitfähigkeitsabnahme (vergleiche die Werte: $\varkappa_I + \varkappa_{HCl} - \varkappa_{II}$ S. 63) ist in der Hauptsache dem Rückgaug der elektrolytischen Dissoziation zuzuschreiben.

Die mit der Hydrogel-Salzsäurelösung ausgeführten Versuche bestätigen unsere Auffassung, dafs die Zirkonoxychloridhydrolyse kein umkehrbarer Vorgang ist, wenigstens so lange man unter den gleichen Bedingungen: Temperatur und Salzsäurekonzentration, arbeitet. Erst Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 100° während längerer Zeit führt die Metazirkonerde wieder in das normale Salz über (S. 54).

## Thorerde.

### Herstellung von reinem Thorerdehydrogel aus Thorit.

Das gepulverte Mineral wurde mit Schwefelsäure aufgeschlossen, das gebildete Thorsulfat nach dem Wegrauchen der überschüssigen Schwefelsäure in Eiswasser gelöst und dann von der Kieselsäure abfiltriert. Aus der Lösung wurde mit Oxalsäure das Thoroxalat ausgefällt und nach dem Auswaschen mit Ammonoxalat gelöst; aus dieser Flüssigkeit wurde nach dem Filtrieren das Thoroxalat mit Salzsäure ausgefällt.

Das durch Glühen erhaltene rohe Thordioxyd (etwa 30 g) wurde wieder mit Schwefelsäure behandelt, aus der Thorsulfatanhydridlösung durch Kochen das Thorsulfattetrahydrat ausgefällt [Reinigungsmethoden von Berzelius[1]) und Delafotaine[2])], dieses Salz wieder entwässert und nochmals in Eiswasser gelöst.

Zu der mit Salpetersäure stark angesäuerten Lösung wurde Oxalsäure in kleinen Portionen hinzugefügt, bis einige Tropfen des

1) J. B. Berzelius, 10, 98 (1829).
2) J. B. 1863, 197.

Reagenses keinen Niederschlag mehr hervorriefen, da durch einen Überschufs auch die verunreinigenden Erden in gröfserer Menge ausfallen [Reinigungsmethode von Brauner[1])]. Das ausgewaschene Thoroxalat trug ich dann in eine verdünnte Ammonoxalatlösung ein, deren Menge so gewählt war, dafs auf ein Molekül Thordioxyd etwa vier Moleküle Ammonoxalat kamen. Nach dem Abfiltrieren wurde die Lösung stark eingeengt und in eine grofse Menge kalter, konzentrierter Salpetersäure eingegossen. Hierbei fiel zunächst ein gequollener, schleimiger Niederschlag von saurem Thoroxalat aus, der beim Erwärmen in das leicht filtrierbare normale Oxalat überging, indem die überschüssige Oxalsäure durch die Salpetersäure oxydiert wurde. Der Niederschlag wurde noch einmal mit mäfsig konzentrierter Salpetersäure erwärmt und dann nach dem Auswaschen mit konzentrierter Salpetersäure gekocht: Dadurch wurde die Oxalsäure völlig oxydiert und eine Thornitratlösung erhalten.

Die weitere Reinigung erfolgte nach der Methode von Wyruboff und Verneuil[2]): Die Nitratlösung wurde mit Ammoniak möglichst neutralisiert und auf $1^1/_2$ Liter verdünnt. Dann fügte ich 75 ccm Hydroperoxyd hinzu und wusch den voluminösen Niederschlag so lange mit hydroperoxydhaltigem Wasser aus, bis im Filtrat kein Niederschlag mehr mit Ammoniak gebildet wurde.

Die Fällung des Thoriumperoxydhydrats wurde wieder in Salpetersäure gelöst; durch Erwärmen wurde das Hydroperoxyd zerstört und dann nach dem Abkühlen mit Ammoniak reines Thorerdehydrogel gefällt, das in bekannter Weise (S. 39, 60) in der Kälte ammoniak- und nitratfrei gewaschen wurde. Es änderte dabei ebensowenig wie das Zirkonerdehydrogel seine äufsere Erscheinung.

**Mit Thorerdehydrogel gesättigte Lösung von verdünnter Salzsäure.**

Herstellung und Analyse. Das reine Thorerdehydrogel wurde mit etwa 0,3 proc. Salzsäure, deren Menge nicht zur völligen Auflösung ausreichte, in einem Erlenmeyerkölbchen vier Monate lang digeriert bei einer $0^\circ$ nur um wenige Grade übersteigenden Temperatur. Auch nach dieser Zeit noch hatte das Gel sein flockiges Aussehen bewahrt. Die Lösung mit Bodenkörper wurde dann mit reinem Baryumsulfat geschüttelt und durch einen Goochtiegel mit einer starken Baryumsulfatschicht auf dem Boden filtriert.

1) J. Chem. Soc. 73, 951 (1898).
2) C. R. 126, 340. — 127, 412 (1898). — Bull. soc. chim. [3] 19, 219 (1898).

Die klare Flüssigkeit analysierte ich, indem ich mit Ammoniak Thoriumhydroxyd fällte und die Salzsäure mit Silbernitrat bestimmte. So gaben:

I. 22,389 cm³ Lösung: 0,4516 g $ThO_2$ und 0,1802 g AgCl.
II. 28,982 cm³ „ 0,5771 g „ —
III. 8,528 cm³ „ — 0,0703 g „

Aus diesen Zahlen werden folgende Konzentrationen berechnet:

| In 100 cm³ Lösung: | | In 1000 cm³ Lösung: | | Atomverhältnis: |
|---|---|---|---|---|
| g$ThO_2$ | gCl | g-Mol. $ThO_2$ | g-At. Cl | [Th]: [Cl] |
| I. 2,017 | 0,1990 | 0,07624 | 0,05613 | 1 : 0,736 |
| II. 1,991 | — | 0,07526 | — | — |
| III. — | 0,2038 | — | 0,05749 | — |
| Im Mittel: 2,004 | 0,2014 | 0,07575 | 0,05681 | 1 : 0,750 |

Auffällig ist der grofse Überschufs an Thorerde in dieser Lösung. Das zum Teil sicher kolloidal vorhandene Hydroxyd zeichnet sich also durch besondere Beständigkeit gegenüber dem Baryumsulfat aus. Vielleicht besteht daher in der Fähigkeit der Kolloide, durch Schütteln mit Baryumsulfat zusammengeballt zu werden, eine Parallele zu der mehr oder weniger leichten Ausflockung durch Elektrolyte. Denn W. Biltz fand bei seinen Versuchen zur Herstellung von Hydroxydhydrosolen, dafs das des Thoriums gegenüber Elektrolytzusätzen besonders beständig ist[1]).

Leitfähigkeitsbestimmungen. Bei der Zugabe von Salzsäure zur Thorerdehydrogel-Salzsäure-Lösung fand eine Abnahme der Leitfähigkeit statt, deren zeitlicher Verlauf beobachtet werden konnte. Ich führte die Mehrzahl der Messungen bei der Temperatur 0,1° aus, da die geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten leichter verfolgt werden konnten. Die Temperatur liefs sich in dem Leitfähigkeitsgefäfs auf $^1/_{50}$ Grad konstant erhalten, wenn aufsen eine Eiswassermischung in kräftiger Bewegung erhalten wurde. Die zuzufügenden Flüssigkeiten wurden in gleicher Weise vorgekühlt. Doch sind die Anfangswerte mit einer geringen Unsicherheit behaftet, da die benutzten Pipetten eine etwas höhere Temperatur besafsen.

Darauf führte ich zunächst auch eine geringe Leitfähigkeitsabnahme zurück, die beim Verdünnen mit reinem Wasser eintrat. Doch überstiegen die Differenzen die sonst beobachteten Werte, und vollends wurde jene Ursache ausgeschlossen durch eine sehr bedeutende Abnahme beim Verdünnen der Ausgangslösung sofort auf mehr als

1) Ber. 35, 4437 (1902).

das doppelte Volumen (Tab. II, Lösung 10). Auch G. Bredig hat schon nachgewiesen, dafs Kolloide beim Verdünnen nicht sofort eine homogene Flüssigkeit geben.[1])

Diese Leitfähigkeitsänderungen sind daher auch in der unten folgenden Tabelle angegeben, wobei unter t die Zeiten seit dem Mischen der Flüssigkeiten verzeichnet sind. Die Werte $\frac{1000\,\varkappa}{[Cl]}$ können als die Äquivalentleitfähigkeiten einer Thorchloridlösung von gleicher Chlorkonzentration aufgefafst werden, wenn man dem Thoriumdioxyd keinen Einfluſs auf das Gleichgewicht zuschreibt. Sie wurden jeweils berechnet aus den letzten beobachteten Leitfähigkeitswerten. Nun sind aber in der Versuchsreihe: Thorlösung + Salzsäure offenbar eine ganze Anzahl Lösungen nicht bis zur Erreichung des Gleichgewichtes beobachtet worden. In dieser Reihe sind daher noch Äquivalentleitfähigkeiten für $t = \infty$ hinzugefügt, die aus interpolierten Leitfähigkeitsendwerten berechnet wurden. Diese letzten wieder waren mittels der Newton'schen Interpolationsmethode erhalten worden aus fünf jedenfalls bis zum Gleichgewicht ausgedehnten Messungen. Die interpolierten Zahlen schliefsen sich zunächst den letzten beobachteten gut an, später treten gröfsere Abweichungen hervor. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dafs bei gröfserer Salzsäurezugabe die Gleichgewichte offenbar bedeutend langsamer erreicht wurden.

Ferner sind in Tabelle III Anfangswerte der Leitfähigkeiten angegeben, die berechnet wurden durch Addition der proportional zur Verdünnung auf das gemeinsame Mischungsvolumen verkleinerten Leitfähigkeiten der Lösungen, die zusammengegeben wurden. Sie stellen nur orientierende Minimalwerte dar, weil beim Verdünnen der Thorlösung mit Wasser allein die Leitfähigkeit bedeutend gröfser gefunden wird, als man entsprechend der gröfseren Verdünnung erwarten sollte, und auch hier eine allmähliche Leitfähigkeitsabnahme eintritt.

I. Wässerige Salzsäure. $T = 0{,}1^0$.

| [HCl] | $\varkappa . 10^5$ | $\Lambda$ | [HCl] | $\varkappa . 10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 271[2]) | 0,05210 | 1314 | 252,2 |
| 0,00947 | 246 | 260 | 0,06252 | 1573 | 251,6 |
| 0,01737 | 446,5 | 257 | 0,07059 | 1769 | 250,6 |
| 0,02605 | 666 | 256 | 0,07604 | 1905 | 250,5 |
| 0,03315 | 843 | 254,3 | 0,07997 | 2002 | 250,3 |
| 0,04168 | 1055 | 253,1 | 0,1042 | 2589 | 248,5 |

1) Zeitschr. Phys. Chem. 31, 286 (1899).

2) Berechnet aus Werten für $18^0$. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab. 1905, S. 763.

II. Lösung durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf überschüssiges Thorerdehydrogel bereitet, mit Wasser verdünnt.

$[Cl]:[Th] = 0{,}750 \,.\, T = 0{,}1\,^{0}$.

| Nummer d. Lösung | entstanden durch Mischg. von cm³ d. Lösung | u. cm³ $H_2O$ | | Konzentrationen: g-Atome im Liter [Th] | [Cl] | nach der Mischung t | $\varkappa \cdot 10^5$ | $\frac{1000\,\varkappa}{[Cl]}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) | — | — | — | 0,07575 | 0,05681 | ∞ | 232,2 | 40,9 |
| 2) | 30 | 1) | 4 | 0,06684 | 0,05013 | 2,7′ | 210,6 | |
| | | | | | | 5,5′ | 209,4 | |
| | | | | | | 20′—39′ | 208,1 | 41,5 |
| 3) | 34 | 2) | 4 | 0,05980 | 0,04485 | 1,75′ | 190,9 | |
| | | | | | | 3,5′ | 189,8 | |
| | | | | | | 14′—26′ | 188,8 | 42,1 |
| 4) | 38 | 3) | 3 | 0,05543 | 0,04157 | 1,75′ | 178,1 | |
| | | | | | | 12′—30′ | 176,2 | 42,4 |
| 5) | 41 | 4) | 3 | 0,05165 | 0,03873 | 1,75′ | 166,9 | |
| | | | | | | 7′ | 165,6 | |
| | | | | | | 2 h | 165,2 | 42,65 |
| 6) | 44 | 5) | 3 | 0,04835 | 0,03626 | 2′ | 157,8 | |
| | | | | | | 7′ | 157,2 | |
| | | | | | | 11,5′ | 156,7 | |
| | | | | | | 20′ | 156,3 | 43,1 |
| 7) | 47 | 6) | 3 | 0,04545 | 0,03409 | 2′ | 149,6 | |
| | | | | | | 15′—25′ | 148,3 | 43,5 |
| 8) | 50 | 7) | 6 | 0,04058 | 0,03043 | 1,75′ | 135,9 | |
| | | | | | | 5′ | 134,9 | |
| | | | | | | 20′—30′ | 133,9 | 44,0 |
| 9) | 56 | 8) | 6 | 0,03665 | 0,02749 | 1,5′ | 125,6 | |
| | | | | | | 7′ | 123,8 | |
| | | | | | | 18′—25′ | 123,3 | 44,85 |
| 10) | 15 | 1) | 18 | 0,03443 | 0,02582 | 1,5′ | 153,5 | |
| | | | | | | 3,25′ | $131{,}3_5$ | |
| | | | | | | 7′ | 120,4 | |
| | | | | | | 10′ | 117,5 | |
| | | | | | | 13′ | 116,7 | |
| | | | | | | 16′—40′ | 116,1 | 45,0 |
| 11) | 33 | 10) | 4,5 | 0,03030 | 0,02272 | 2′ | 105,6 | |
| | | | | | | 10′—15 h | 104,4 | $45{,}9_5$ |
| 12) | 37,5 | 11) | 9 | 0,02440 | 0,01833 | 3′ | 87,90 | |
| | | | | | | 6′ | 87,02 | |
| | | | | | | 15′ | 86,58 | |
| | | | | | | 25′—35′ | 86,36 | 47,1 |

(Fortsetzung auf nächster Seite.)

II. (Fortsetzung.)

| Nr. d. L. | $cm^3$ d. Lösung | u. $cm^3 H_2O$ | [Th] | [Cl] | t | $\varkappa \cdot 10^5$ | $\frac{1000\varkappa}{[Cl]}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13) | 46,5 | 12) 9 | 0,02047 | 0,01535 | 2,5′ | 75,10 | |
| | | | | | 6′ | 74,45 | |
| | | | | | 13′ | 74,29 | |
| | | | | | 30′ | 74,13 | 48,3 |
| 14) | 37 | 13) 6 | 0,01762 | 0,01321 | 3′ | $66,22_5$ | |
| | | | | | 6′ | 65,85 | |
| | | | | | 25—35′ | 65,48 | 49,6 |

III. Dieselbe Lösung, mit 0,1042-n Salzsäure verdünnt. $T = 0{,}1\,^0$.

| Nr. d. Lösg. | entstand. durch Mischg. v. $cm^3$ d. Lösung | u. $cm^3$HCl | Konzentrationen: g-Atome im Liter [Th] | [Cl] | Atomverhältnis [Cl]:[Th] | nach der Mischung t | $\varkappa \cdot 10^5$ | $\frac{1000\varkappa}{[Cl]}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) | — | — | 0,07575 | 0,05681 | 0,750 | ∞ | 232,2 | 40,87 |
| 2) | 30 | 1) 1 | 0,07331 | 0,05834 | 0,796 | 0 | (311,7) | |
| | | | | | | 2,5′ | $246,7_5$ | |
| | | | | | | 4′ | 245,9 | |
| | | | | | | 7′ | 245,1 | |
| | | | | | | 105′ | 245,0 | 42,00 |
| | | | | | | ∞ | (244,2) | (41,86) |
| 3) | 31 | 2) 1 | $0{,}07101_5$ | 0,05977 | 0,842 | 0 | (321,5) | |
| | | | | | | 1,5′ | 258,8 | |
| | | | | | | 2,5′ | 257,8 | |
| | | | | | | 4′ | 256,8 | |
| | | | | | | 10′—20′ | 255,9 | 42,81 |
| | | | | | | ∞ | (255,3) | (42,71) |
| 4) | 32 | 3) 1 | 0,06886 | $0{,}06111_5$ | $0{,}887_5$ | 0 | (330,0) | |
| | | | | | | 1,5′ | 268,8 | |
| | | | | | | 2,5′ | 267,8 | |
| | | | | | | 4′ | 266,8 | |
| | | | | | | 18′ | $266,2_5$ | |
| | | | | | | 2 h—∞ | 265,7 | 43,48 |
| 5) | 33 | 4) 1 | 0,06684 | 0,06239 | $0{,}933_5$ | 0 | (337,2) | |
| | | | | | | 1,5′ | 278,6 | |
| | | | | | | 4′ | 277,5 | |
| | | | | | | 11′—25′ | 276,4 | 44,30 |
| | | | | | | ∞ | $(275,3_5)$ | (44,13) |
| 6) | 34 | 5) 1 | 0,06493 | 0,06358 | 0,979 | 0 | (345,7) | |
| | | | | | | 1,5′ | 287,9 | |
| | | | | | | 5′—20′ | 285,5 | 44,90 |
| | | | | | | ∞ | (284,4) | (44,73) |
| 7) | 35 | 6) 1 | 0,06312 | 0,06471 | 1,025 | 0 | (352,5) | |
| | | | | | | 4′ | 295,3 | |
| | | | | | | 10′—15′ | 294,0 | 45,43 |
| | | | | | | ∞ | (292,9) | (45,26 |

(Fortsetzung auf nächster Seite.)

III. (Fortsetzung.)

| Nr. d. L. | $cm^3$ d. Lösung | u. $cm^3$ HCl | | [Th] | [Cl] | [Cl]:[Th] | t | $\varkappa . 10^5$ | $\frac{1000\varkappa}{[Cl]}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8) | 36 | 7) | 1 | 0,06142 | 0,06577 | 1,071 | 0 | (359,1) | |
| | | | | | | | 1,5′ | 305,7 | |
| | | | | | | | 12′ | 303,0 | |
| | | | | | | | 19′—25′ | 301,7 | 45,87 |
| | | | | | | | ∞ | (300,9) | (45,75) |
| 9) | 37 | 8) | 2 | 0,05834 | 0,06775 | 1,163 | 0 | (424,5) | |
| | | | | | | | 1,5′ | 322,9 | |
| | | | | | | | 6′ | 320,5 | |
| | | | | | | | 12′—17′ | 318,4 | 47,00 |
| | | | | | | | ∞ | (315,1) | (46,51) |
| 10) | 39 | 9) | 2 | 0,05543 | 0,06953 | 1,254 | 0 | (435,4) | |
| | | | | | | | 1,5′ | 341,9 | |
| | | | | | | | 4′ | 338,6 | |
| | | | | | | | 7,5′ | 336,9 | |
| | | | | | | | 12′—18′ | 335,3 | 48,22 |
| | | | | | | | ∞ | (328,4) | (47,23) |
| 11) | 41 | 10) | 6 | 0,04835 | 0,07395 | 1,529 | 0 | (638,8) | |
| | | | | | | | 2′ | 394,2 | |
| | | | | | | | $2,7_5$′ | 387,6 | |
| | | | | | | | 3,4′ | 383,3 | |
| | | | | | | | 4′ | 382,5 | |
| | | | | | | | 5′ | 379,1 | |
| | | | | | | | 15 h —∞ | 360,1[1]) | 48,69 |
| 12) | 47 | 11) | 3 | 0,04545 | 0,07577 | 1,667 | 0 | (495,2) | |
| | | | | | | | 1,6′ | 380,0 | |
| | | | | | | | 4,5′ | 377,5 | |
| | | | | | | | 11,5′ | 375,5 | |
| | | | | | | | 25′ | 375,3 | |
| | | | | | | | 35′—1 h | 375,1 | $49,50_5$ |
| | | | | | | | ∞ | (372,4) | (49,15) |
| 13) | 50 | 12) | 8 | 0,03918 | 0,07968 | 2,034 | 0 | (693,5) | |
| | | | | | | | 1,4′ | 451,6 | |
| | | | | | | | $1,7_5$′ | $445,7_5$ | |
| | | | | | | | 2′ | 442,9 | |
| | | | | | | | 2,5′ | 437,3 | |
| | | | | | | | 3′ | 434,5 | |
| | | | | | | | 3,4′ | 431,8 | |
| | | | | | | | 4′ | 429,1 | |
| | | | | | | | $4,7_5$′ | 426,5 | |
| | | | | | | | 7,2′ | 421,3 | |
| | | | | | | | 12′ | 415,7 | |
| | | | | | | | 22′ | 411,3 | |
| | | | | | | | 29′ | 410,3 | |
| | | | | | | | 40′ | 408,3 | |
| | | | | | | | 47′ | 407,4 | |
| | | | | | | | 56′ | 406,9 | |
| | | | | | | | 80′ | 406,4 | |
| | | | | | | | 4 h | 402,6[1]) | 50,53 |
| | | | | | | | ∞ | (394,1) | (49,46) |

(Fortsetzung auf nächster Seite.)

1) Inzwischen war die Temperatur höher gewesen.

III. (Fortsetzung.)

| Nr. d. L. | $cm^3$ d. Lösung | u. $cm^3$ HCl | [Th] | [Cl] | [Cl]:[Th] | t | $\varkappa . 10^5$ | $\frac{1000\varkappa}{[Cl]}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 14) | 26 | 13) 1 | 0,03773 | 0,08060 | 2,136 | 0 | (488,5) | |
| | | | | | | 1,7′ | 419,2 | |
| | | | | | | 5′ | 417,2 | |
| | | | | | | 13,5′ | 414,7 | |
| | | | | | | 20,5′ | 412,7 | |
| | | | | | | 36′—60′ | 411,7 | 51,08 |
| | | | | | | ∞ | (398,$4_5$) | (49,$43_5$) |
| 15) | 27 | 14) 1 | 0,03638 | 0,08144 | 2,239 | 0 | (494,2) | |
| | | | | | | 1,$2_5$′ | 429,7 | |
| | | | | | | 5,$2_5$′ | 426,5 | |
| | | | | | | 11′ | 423,$3_5$ | |
| | | | | | | 15′ | 421,8 | |
| | | | | | | 26′ | 420,8 | |
| | | | | | | 33′ | 420,3 | |
| | | | | | | 41′ | 419,$7_5$ | |
| | | | | | | 46′ | 419,2 | |
| | | | | | | 54′ | 418,7 | |
| | | | | | | 75′ | 418,2 | 51,35 |
| | | | | | | ∞ | (402,4) | (49,41) |
| 16) | 28 | 15) 2 | 0,03396 | 0,08296 | 2,443 | 0 | (571,0) | |
| | | | | | | 1′ | 460,5 | |
| | | | | | | 1,7′ | 457,4 | |
| | | | | | | 2,6′ | 454,4 | |
| | | | | | | 4,7′ | 448,5 | |
| | | | | | | 10′ | 440,5 | |
| | | | | | | 15′ | 438,3 | |
| | | | | | | 20′ | 437,2 | |
| | | | | | | 29′ | 435,0 | |
| | | | | | | 38′ | 432,3 | |
| | | | | | | 44′ | 431,7 | |
| | | | | | | 15 h | 421,7[1]) | 50,83 |
| | | | | | | ∞ | (410,4) | (49,47) |
| 17) | 30 | 16) 5 | 0,02911 | 0,08599 | 2,954 | 0 | (744,9) | |
| | | | | | | 1,7′ | 531,5 | |
| | | | | | | 2,3′ | 523,4 | |
| | | | | | | 3,2′ | 515,6 | |
| | | | | | | 4,2′ | 508,0 | |
| | | | | | | 5,6′ | 500,7 | |
| | | | | | | 7,5′ | 493,5 | |
| | | | | | | 10,1′ | 486,6 | |
| | | | | | | 13,4′ | 479,8 | |
| | | | | | | 19,5′ | 473,2 | |
| | | | | | | 29′ | 466,8 | |
| | | | | | | 47′ | 460,6 | |
| | | | | | | 105′ | 454,$5_5$ | |
| | | | | | | 125′ | 453,3 | |
| | | | | | | 150′ | 452,8 | |
| | | | | | | 4 h | 449,8 | |
| | | | | | | 5 h | 448,6 | |
| | | | | | | 6 h | 448,1 | |
| | | | | | | 7,5 h | 447,8 | |
| | | | | | | 72h—∞ | 436,7[1]) | 50,78 |

(Fortsetzung auf nächster Seite.)

1) Inzwischen war die Temperatur höher gewesen.

III. (Fortsetzung.)

| Nr. d. L. | $cm^3$ d. Lösung | u. $cm^3$ HCl | [Th] | [Cl] | [Cl]:[Th] | t | $\varkappa . 10^5$ | $\frac{1000\varkappa}{[Cl]}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 18) | 35 | 17) 10 | 0,02264 | 0,09004 | $3,977_5$ | 0 | (932,4) | |
| | | | | | | 5,7′ | 719,7 | |
| | | | | | | $12,7_5$′ | 705,0 | |
| | | | | | | 25′ | 690,2 | |
| | | | | | | 42′ | 678,7 | |
| | | | | | | 75′ | 668,2 | |
| | | | | | | 92′ | 664,3 | |
| | | | | | | 155′ | 655,5 | |
| | | | | | | 200′ | 651,8 | |
| | | | | | | 240′ | $649,3_5$ | |
| | | | | | | 270′ | 648,1 | |
| | | | | | | 300′ | 645,7 | |
| | | | | | | 6 h | 642,7 | |
| | | | | | | 7 h | 640,3 | |
| | | | | | | 96 h | 551,0[1]) | |
| | | | | | | 150 h | 529,0[1]) | |
| | | | | | | 130 Tage—∞ | 524,2[1]) | 58,22 |

IV. Dieselbe Lösung mit 0,1042-n Salzsäure verdünnt. $T = 25^0$.

| Nr. d. Lösg | entstand. durch Mischg. v. $cm^3$ d. Lösung | u. $cm^3$ HCl | Konzentrationen: g-Atome im Liter [Th] | [Cl] | Atom-verhältnis [Cl]:[Th] | nach der Mischung t | $\varkappa_{25} . 10^5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) | — | — — | 0,07575 | 0,05681 | 0,750 | ∞ | 430 |
| 2) | 30 | 1) 1 | 0,07331 | 0,05834 | 0,796 | | 454 |
| 3) | 31 | 2) 1 | $0,07101_5$ | 0,05977 | 0,842 | | $478,_5$ |
| 4) | 32 | 3) 1 | 0,06886 | $0,06111_5$ | $0,887_5$ | | 500 |
| 5) | 33 | 4) 1 | 0,06684 | 0,06239 | 0,933 | | 520 |
| 6) | 34 | 5) 1 | 0,06493 | 0,06358 | 0,979 | | 540 |
| 7) | 35 | 6) 1 | 0,06312 | 0,06471 | 1,025 | | 556 |
| 8) | 36 | 7) 2 | 0,05980 | 0,06678 | 1,117 | | 588 |
| 9) | 38 | 8) 3 | 0,05543 | 0,06953 | 1,254 | | $628,_5$ |
| 10) | 41 | 9) 3 | 0,05165 | 0,07188 | 1,392 | | 663 |
| 11) | 44 | 10) 3 | 0,04835 | 0,07395 | 1,529 | | 692 |
| 12) | 47 | 11) 3 | 0,04545 | 0,07577 | 1,667 | | 719 |
| 13) | 15 | 1) 10 | 0,04545 | 0,07577 | 1,667 | Innerhalb 20 Min. wurde keine Änderung d. Leitfähigkeit beobachtet | 705 |
| 14) | 25 | 13) 3 | 0,04058 | 0,07881 | 1,942 | Einfluſs der Zeit war deutlich bemerkbar, doch keine | 748 |
| 15) | 28 | 14) 3 | 0,03665 | 0,08127 | 2,217 | Beobachtung des zeitlichen Verlaufs | 782 |

(Fortsetzung auf nächster Seite.)

1) Inzwischen war die Temperatur höher gewesen.

IV. (Fortsetzung.)

| Nr. d. L. | cm³ d. Lösung | u. cm³ HCl | | [Th] | [Cl] | [Cl]:[Th] | t | T[1]) | $\varkappa_{25} \cdot 10^5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16) | 31 | 15) | 6 | 0,03071 | 0,08499 | 2,768 | 2′ | 25,65° | 883,0 |
| | | | | | | | 4′ | 25,7° | 868,9 |
| | | | | | | | 9,5′ | 25,75° | 846,7 |
| | | | | | | | 13′ | 25,8° | 843,9 |
| | | | | | | | 22′ | 25,85° | 841,0 |
| | | | | | | | 27′ | 25,9° | 838,3 |
| | | | | | | | 32′ | 26,0° | 834,7 |
| | | | | | | | 45′ | 26,1° | 833,3 |
| | | | | | | | 55′ | 26,2° | 831,7 |
| | | | | | | | 75′ | 25,5° | 826,1 |
| 17) | 37 | 16) | 15 | 0,02185 | 0,09053 | 4,143 | 2,5′ | 25,55° | 1333 |
| | | | | | | | 6′ | | 1302,5 |
| | | | | | | | 55′ | 25,6° | 1245 |
| | | | | | | | 15 h | 15,3° | 1193 |
| 18) | 20 | 17) | 10 | 0,01457 | $0,09508_5$ | 6,527 | 13′ | 26,75° | 2087 |
| | | | | | | | 26′ | 26,95° | 2087 |
| | | | | | | | 60′ | 27,4° | 2085 |
| | | | | | | | 80′ | 26,85° | 2090,5 |
| | | | | | | | 105′ | 26,0° | 2094 |
| | | | | | | | 120′ | 25,35° | 2091 |
| | | | | | | | 160′ | 24,1° | 2092 |
| | | | | | | | 24 h | 14,9° | 2172 |

V. Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit verschiedener Lösungen, die durch Verdünnen der Thorerdehydrogel-Salzsäure-Lösung [Lösung 1) der Tabelle] mit 0,1042-n Salzsäure erhalten wurden.

| Nr. | Vorgeschichte der Lösung | Konzentrationen: g-Atome im Liter [Th] | [Cl] | T | $\varkappa_T \cdot 10^5$ | Temperaturkoeffizienten: |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) | | 0,07575 | 0,05681 | 0,1° | 232,2 | $\frac{1}{\varkappa_{0,1}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_8 = 0,0341$ |
| | | | | 16,1° | 359 | $\frac{1}{\varkappa_{25}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{20,5} = 0,0185_5$; $\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{20,5} = 0,0213$ |
| | | | | 25° | 430 | |
| 2) | | 0,04835 | 0,07395 | 0,1° | 360,1 | $\frac{1}{\varkappa_{0,1}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_5 = 0,0337$ |
| | | | | 10,15° | 482 | |
| 3) | | 0,03396 | 0,08296 | 0,1° | 421,7 | $\frac{1}{\varkappa_{0,1}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_5 = 0,0333$ |
| | | | | 10,0° | 560,6 | |
| 4) | | 0,02911 | 0,08599 | 0,1° | 436,7 | $\frac{1}{\varkappa_{0,1}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_6 = 0,0331$ |
| | | | | 11,6° | 602,9 | |
| 5) | 4 Tage nach d. Herstellung durch Mischen von 35 cm³ der Lösung 4) mit 10 cm³ 0,1042-n HCl | 0,02264 | 0,09004 | 0,1° | 551 | $\frac{1}{\varkappa_{0,1}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_5 = 0,0324$ |
| | | | | 10,4° | 735 | |
| | 6 Tage nach d. Herstellung durch Mischen von 35 cm³ der Lösung 4) mit 10 cm³ 0,1042-n HCl | | | 0,1° | 529 | $\frac{1}{\varkappa_{0,1}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_5 = 0,0327$ |
| | | | | 10,1° | 702 | |
| 6) | | 0,02185 | 0,09053 | 15,3° | 991 | $\frac{1}{\varkappa_{25}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{20} = 0,0175$; $\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{20} = 0,0199$ |
| | | | | 25° | 1193 | |

1) Mitgeteilt zur Beurteilung der Reaktionsgeschwindigkeit, während die Leitfähigkeitswerte schon umgerechnet sind.

### Theoretische Ergebnisse.

Die mit der Thorerde angestellten Versuche, die zunächst nur einen Vergleich mit den bei der Zirkonerde gewonnenen Resultaten bezweckten, zeigten einen wesentlichen Unterschied beider Erden, der darin bestand, dafs wie durch Elektrolyte so auch durch Schütteln mit Baryumsulfat die kolloidal gelöste Thorerde viel schwerer ausgeflockt wird als die Zirkonerde. Aber auch weiterhin bestehen Verschiedenheiten in der Art des hydrolytischen Gleichgewichts der Chloride beider Erden. Hier bei der Thorerde dürfte es sich um ein wahres Gleichgewicht handeln zwischen dem Salz und seinen Spaltungsprodukten, indem der Hydrolysengrad durch einen Überschufs sowohl der Salzsäure wie des Thoriumhydroxyds zurückgedrängt wird.

Man erkennt diese Tatsache erst bei einer näheren Betrachtung der Leitfähigkeitsbestimmungen: Sowohl die spezifische Leitfähigkeit wie das Äquivalentleitvermögen $\frac{1000\,\varkappa}{[Cl]}$ zeigen bei Zugabe von Salzsäure zu der Thorerde-Salzsäure-Lösung ein merkwürdiges Verhalten; in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration dargestellt, ergeben sie Kurven, welche das Anwachsen beider Gröfsen mit dem Salzsäurezusatz veranschaulichen. Diese Kurven besitzen jedoch ungefähr bei den Konzentrationen: $[Th] = 0{,}03805$ und $[Cl] = 0{,}08040$ einen Wendepunkt; das zugehörige Atomverhältnis ist: $[Cl] : [Th] = 2{,}113$ und die entsprechende spezifische Leitfähigkeit: $397{,}4.10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$; also $\frac{1000\,\varkappa}{[Cl]} = 49{,}43\,\frac{\Omega^{-1}cm^2}{g\text{-}Äqu.}$. Von hier an steigen Leitfähigkeit und Äquivalentleitvermögen bei weiterem Salzsäurezusatz stärker an als zuvor.

Durch dieses Verhalten wird schon von vornherein die Annahme ausgeschlossen, dafs das Thorchlorid allein durch Ionenspaltung die Leitfähigkeit verursacht. Denn in diesem Falle müfste der Wert $\frac{1000\,\varkappa}{[Cl]}$ bei den ersten Salzsäurezugaben abnehmen, da durch Neutralisation der überschüssigen Thorerde die Konzentration des Elektrolyten erhöht wird. Von einem bestimmten Punkte an würde mit scharfem Knick die Kurve wieder ansteigen infolge der gröfseren Leitfähigkeit der Salzsäure, die nicht mehr neutralisiert wird. Aus diesem Minimumpunkte könnte man auf die Zusammensetzung des Neutralsalzes schliefsen.

In Wirklichkeit wachsen aber die Werte $\frac{1000\,\varkappa}{[Cl]}$ schon bei den

ersten Salzsäurezusätzen: Es bleibt also ein Teil der Salzsäure unverbraucht. Dann vom Wendepunkt an steigt die Kurve viel schneller. Aber auch jetzt wird noch die Salzsäure wenigstens zum Teil gebunden, wie man aus einer einfachen Rechnung erkennen kann. Z. B. die Lösung 13 (Tabelle III, Seite 84, 85) mit Wasser auf das nächst höhere Volum von 27 ccm verdünnt, würde infolge der weitergehenden elektrolytischen Spaltung eine etwas gröfsere Leitfähigkeit besitzen als $\frac{26}{27} . 402{,}6 = 387{,}7 . 10^{-5} \Omega^{-1} cm^{-1}$; andererseits 1 ccm 0,1042-n Salzsäure mit 26 ccm Wasser verdünnt, aus dem gleichen Grunde etwas mehr als $100{,}8 . 10^{-5} \Omega^{-1} cm^{-1}$. Statt der Summe von 488,5 reziproken Ohmcentimetern beobachtete ich schon nach 1'40" die Leitfähigkeit: $419{,}2 . 10^{-5}$, während sie schliefslich bis auf $398{,}5 . 10^{-5} \Omega^{-1} cm^{-1}$ zurückgeht. Ein derartiger Rückgang übertrifft weit das Mafs dessen, was man infolge Verminderung der elektrolytischen Dissoziation erwarten darf, kann vielmehr nur durch einen Neutralisationsvorgang verursacht sein.

Ähnlich wie beim Zirkonoxychlorid ist die Leitfähigkeit der Thorchloridlösungen mindestens in der Hauptsache durch die hydrolytisch abgespaltene Salzsäure verursacht. Aufserdem kann natürlich das Thorchlorid auch, aber nur in geringem Mafse elektrolytisch dissoziiert sein. Bei irgendwie beträchtlicher Ionenspaltung wäre dem verhältnismäfsig geringen Äquivalentleitvermögen entsprechend ($\frac{1000 \varkappa}{[Cl]}$ bei der Ausgangslösung nur gleich 40,87 $\frac{\Omega^{-1} cm^2}{g\text{-Äqu.}}$ gegenüber der Beweglichkeit des Chlorions allein: $l_{0,1} = 40{,}1$) die hydrolytische Dissoziation nur gering, und der Neutralisationspunkt müfste als Minimum in der Leitfähigkeitskurve schärfer hervortreten.

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit (Tabelle V) sind von mittlerer Gröfse (vergleiche Seite 75) und zeigen dadurch gleichfalls, dafs die Leitfähigkeit sicher zu beträchtlichem Teile durch Salzsäure verursacht ist. Sie sind gleichwohl gröfser als für Salzsäure allein; doch braucht man deshalb nicht die gleichzeitige Gegenwart von Thoriumionen anzunehmen. Denn die bei 25° bedeutend gröfsere Leitfähigkeit kann ebenso gut verursacht sein durch ein Anwachsen der hydrolytischen Spaltung mit der Temperatur, wie es ja in den meisten Fällen beobachtet wird. Deutlich tritt auch die Abnahme des Temperaturkoeffizienten mit steigendem Salzsäurezusatz in der Tabelle hervor.

Die Bedeutung des merkwürdigen Verlaufs der Kurven, welche die Leitfähigkeit und das Äquivalentleitvermögen in Abhängigkeit von

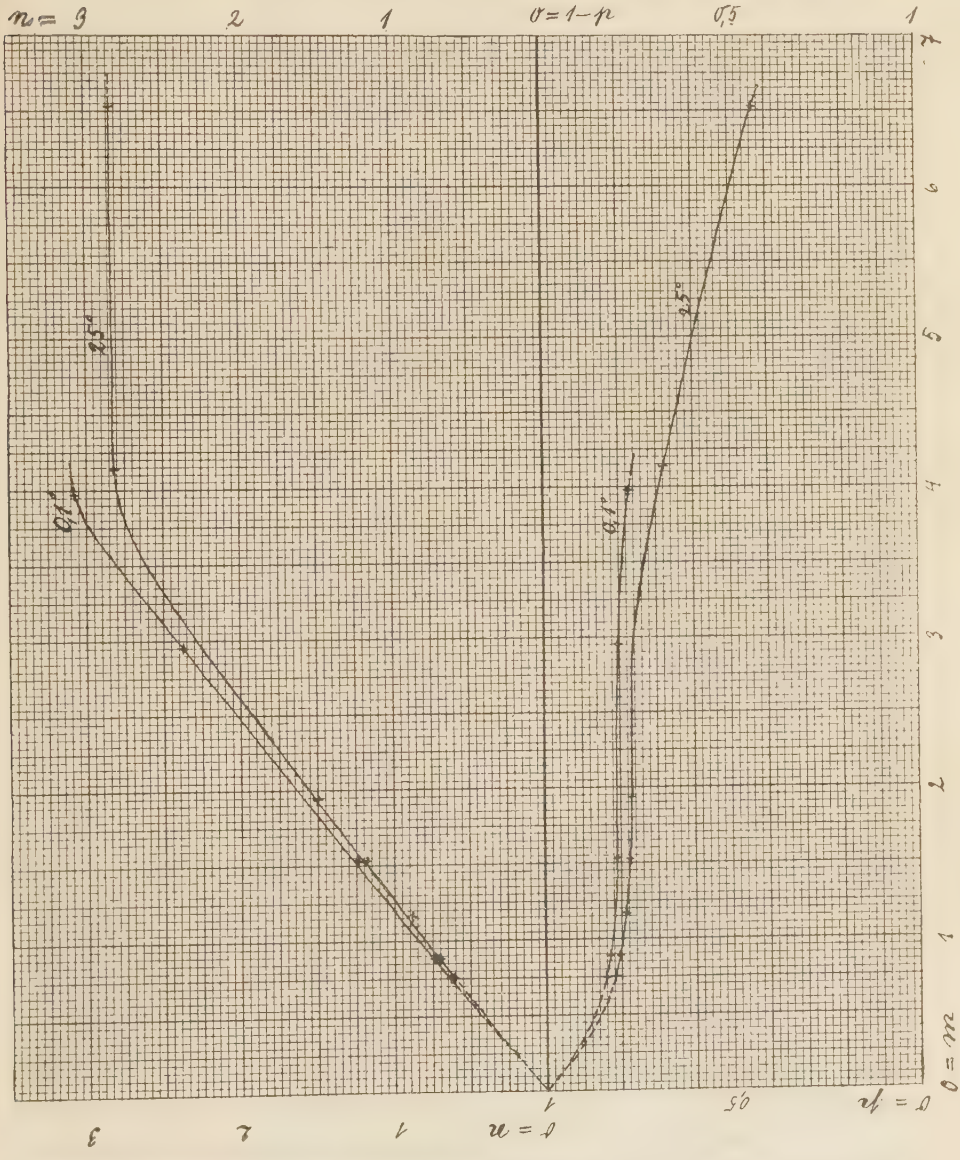
der Chlorkonzentration darstellen, wird erst erkannt, wenn wir zugleich das Verhältnis der Chlor- zur Thorkonzentration berücksichtigen. Machen wir zunächst die vereinfachende Annahme, die Leitfähigkeit sei in der Tat nur durch die Salzsäure verursacht, so kann man einer Leitfähigkeitskurve der Salzsäure leicht die Salzsäurekonzentrationen entnehmen, welche den an den Thorchloridlösungen beobachteten Werten entsprechen. Die Differenz gegenüber der Gesamtchlorkonzentration ist die durch die Thorerde neutralisierte Salzsäure.

In dem beigefügten Diagramm (Fig. II, Seite 91) sind die Verhältnisse der Menge des gebundenen Chlors einmal zur Thor-, das anderemal zur Gesamtchlorkonzentration wiedergegeben: $\frac{[Cl]-[HCl]}{[Th]} = n$ und $\frac{[Cl]-[HCl]}{[Cl]} = p$, in Abhängigkeit von dem Quotienten: $\frac{[Cl]}{[Th]} = m$. Bei den für 0,1° gültigen Kurven sind nur die sicheren Werte der bis zur Erreichung des Gleichgewichts durchgeführten Messungen (die auch zur rechnerischen Interpolation auf Seite 81 benutzt wurden) angeführt; bei den für 25° gültigen ebenso nur einige sichere Werte. Die Kurven sind für das ganze Gebiet, in dem überhaupt Messungen gemacht wurden, ausgezogen, die extrapolierten Teile dagegen nur punktiert gezeichnet.

Die beiden mp-Kurven scheinen für unendlich kleine Chlorkonzentrationen nach dem Grenzwert $p = 1$ zu konvergieren. Das bedeutet: Thorhydroxyd in unendlichem Überschufs gegenüber Salzsäure bindet diese vollkommen. Das ist nicht selbstverständlich; bei konstanter aktiver Masse des Kolloids, also in einem eigentlich heterogenen Gleichgewicht müfste immer ein Bruchteil der Salzsäure unabgesättigt bleiben und die Kurve einem Grenzwert $p < 1$ zustreben. Somit besitzt das Thoriumdioxydhydrosol aktive Masse, die in irgend einer Funktion von seiner Konzentration abhängt.

Bei endlichen Werten des Verhältnisses m wird nur ein Teil der Salzsäure gebunden. Dieser nimmt zunächst schnell ab mit wachsender Menge des Gesamtchlors infolge Abnahme des die Hydrolyse zurückdrängenden Thorerdeüberschusses. Dann aber tritt bald auch der Einflufs der gröfseren Salzsäurekonzentration hervor und verhindert, dafs die Hydrolyse des gebildeten Thorchlorides einen gewissen Betrag überschreitet. In einem bestimmten Gebiet sogar wird bei weiterem Salzsäurezusatz ein konstanter Bruchteil von ihr gebunden. Doch nimmt dann dieses Verhältnis p wieder ab, nachdem offenbar eine

chemische Verbindung gebildet ist. Aufser dieser entsteht aber noch eine zweite; denn sonst müfsten von dem Wendepunkt an die mp-Kurven viel steiler gegen die m-Achse abfallen, als es in der Tat




Figur II.

stattfindet. Das gleiche Resultat, dafs nämlich noch weitere Salzsäure wenn auch schwächer gebunden wird, war rein rechnerisch schon oben erreicht worden (S. 89).

So bleibt noch die Frage zu beantworten, welche Zusammensetzung die bei den Neutralisationsvorgängen entstehenden Thorchloride besitzen. In den Lösungen von der Zusammensetzung [Cl] : [Th] = 1,5 bis 2,5 ist das Verhältnis der Menge des gebundenen Chlors zur Gesamtchlormenge p konstant, also ebenso das der freien Salzsäure zum Gesamtchlor 1 — p. (Auch dieses Verhältnis ist der unteren Kurvenzeichnung leicht zu entnehmen.) In den oberen mn-Kurven findet man die Anzahl der von einem Molekül Thorerde gebundenen Chloratome, nämlich in dem gleichen Gebiet: 1,25 bis 2. Somit darf man vielleicht als Hauptprodukt der Neutralisation der Thorerde durch Salzsäure das Oxychlorid $ThOCl_2$ auffassen, welches im Vergleich zu dem entsprechenden Zirkonoxychlorid nur eine geringfügige hydrolytische Spaltung erleidet.

Das zweite Salz besitzt möglicherweise die Zusammensetzung $Th(OH)Cl_3$, da bei den verwendeten Salzsäurekonzentrationen von einem Molekül Thoriumdioxyd nicht mehr als drei Atome Chlor aufgenommen wurden, wie gleichfalls den mn-Kurven zu entnehmen ist.

Vollkommen bindend sind diese Schlüsse nicht, da sie auf der Voraussetzung beruhen, dafs die Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen nur durch die Salzsäure verursacht wurde. Trifft dies nicht zu, so ist in Wirklichkeit die Menge des gebundenen Chlors gröfser und es handelt sich bei dem hydrolytischen Gleichgewicht des Thorchlorids vielleicht um die Salze $Th(OH)Cl_3$ und $ThCl_4$. Nur das Ergebnis ist sichergestellt, dafs die Neutralisation der Thorerde durch Salzsäure mindestens in zwei Stufen erfolgt und das zunächst gebildete Salz in geringem Mafse, das zweite stark zur hydrolytischen Spaltung neigt.

Auch eine Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit des Neutralisationsvorganges unterstützt diese Auffassung. Bei den ersten Salzsäurezugaben wurde offenbar immer das Ende der Reaktion beobachtet, wie man besonders durch den Vergleich mit den berechneten, ungefähren Anfangswerten der Leitfähigkeit (t = 0) erkennt (S. 83). Aus diesem Grunde wurden auch nur ziemlich langsame Leitfähigkeitsabnahmen gemessen. Später, etwa von Lösung 13 an, wurden viel schnellere Änderungen beobachtet, besonders wenn gröfsere Salzsäuremengen auf einmal zugegeben wurden, vor allem aber auch, weil von hier an die Neutralisation im Gegensatz zu dem ersten Anschein viel langsamer erfolgt, also kurze Zeit nach dem Mischen die Lösungen noch weit von dem Gleichgewichtszustand entfernt waren. Zugleich entspricht ungefähr den Konzentrationen dieser Lösung der Wende-

punkt der Leitfähigkeitskurve. Die Bildung des einen Thoroxychlorides aus Thorerdehydrosol und Salzsäure erfolgt also bedeutend schneller als die des zweiten weniger basischen oder vielleicht neutralen Salzes.

## B) Versuche in Eisessig und Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel.

### Einwirkung auf verschiedene Oxyde.

#### Wismutoxyd.

Zu den folgenden Versuchen wurde Wismutoxyd verwandt, das von C. A. F. Kahlbaum bezogen und bei 150° getrocknet war. Erhitzt man 10 g Wismutoxyd mit 200 g Essigsäureanhydrid eine Stunde lang am Rückflufskühler und filtriert dann die Lösung heifs, so scheiden sich aus dieser farblose Kristalle aus in einer Ausbeute von 11 g. Ein kleiner Teil wurde viermal mit über Natrium destilliertem Äther gewaschen und hatte nach einer halben Stunde im Vakuum über Schwefelsäure das Gewicht 0,5795 g, nach einer weiteren halben Stunde 0,5777 g. Mit Salpetersäure und Wasser abgedampft und vorsichtig erhitzt, schliefslich geglüht, gab die Substanz 0,3796 g Wismutoxyd. Daraus berechnet sich der Prozentgehalt der Substanz an Wismutoxyd:

nach $^1/_2$ Stunde im Vakuum zu 65,50 %,
„ 1 „ „ „ „ 65,71 %,

während der theoretische Gehalt der Verbindungen: $Bi(OCO.CH_3)_3$ 60,31 %, $Bi_2O(OCO.CH_3)_4$ 69,51 % beträgt.

Ein anderer Teil der Kristalle wurde weiter im Vakuum über Kali getrocknet. Er verlor zunächst ziemlich schnell noch mehr Essigsäureanhydrid, später jedoch nur äufserst langsam. Nach $1^1/_2$ Monaten war das Gewicht einer Probe annähernd konstant geworden, nachdem zuletzt die tägliche Abnahme $^1/_{10}$ mg betragen hatte. Es waren 0,3106 g Substanz. Sie gaben, wie oben analysiert, 0,2519 g Wismutoxyd entsprechend: 81,10 % $Bi_2O_3$, während eine Verbindung $BiO(OCO.CH_3)$ 82,01 % $Bi_2O_3$ enthalten müfste.

Diese Formel scheint also dem Grenzwert zu entsprechen, dem sich die Zusammensetzung der Substanz bei gewöhnlicher Temperatur nähert. Frisch aus Essigsäureanhydridlösung auskristallisiert, dürfte sie dagegen die Zusammensetzung $Bi(OCO.CH_3)_3$ haben trotz des durch die Analyse gefundenen gröfseren Wismutgehaltes, weil zu Beginn die Essigsäureanhydridabspaltung zu rasch erfolgt. Vielleicht

entsteht dann als Zwischenstufe die Verbindung $Bi_2O(OCO \cdot CH_3)_4$ und es ist dieses Salz, welches weiterhin nur sehr langsam in das dritte, nämlich $BiO(OCO \cdot CH_3)$ übergeht.

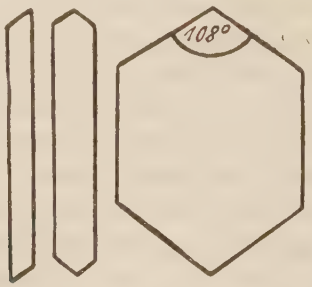
Bei höherer Temperatur erfolgt die Abspaltung von Essigsäureanhydrid schneller. Eine Probe der Substanz, sechs Stunden auf 145° erhitzt, wog 0,3688 g, nahm jedoch bei weiterem Verbleiben auf dieser Temperatur noch langsam ab. Sie gab, wie oben analysiert, 0,3038 g Wismutoxyd entsprechend: 82,38% $Bi_2O_3$. Bei 145° wird also sehr schnell die Zusammensetzung des Endproduktes der auch bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Dissoziation erreicht: $BiO(OCO \cdot CH_3)$. Doch geht der Zerfall, wenn auch langsam, noch weiter.

Eine andere Probe wurde daher auf 200° erhitzt. Nach mehreren Tagen war annähernde Konstanz erreicht, nachdem die Substanz sich ganz schwach gefärbt hatte infolge geringer Zersetzung. Es waren 0,2824 g. Sie gaben 0,2641 g Wismutoxyd entsprechend: 93,52% $Bi_2O_3$, während eine Verbindung $Bi_3O_4(OCO \cdot CH_3)$ theoretisch 93,19% $Bi_2O_3$ enthält. Doch mag diese Übereinstimmung auch rein zufällig sein.

Langsam über 200° erhitzt, färbt sich die Substanz allmählich stärker; schnell erhitzt, sublimiert sie schwach und zersetzt sich dann plötzlich, aber erst über dem Siedepunkt der Schwefelsäure. Es hinterbleibt ein schwarzgraues, an der Luft selbstentzündliches Pulver.

Durch Wasser wird die Substanz hydrolytisch gespalten, indem die Kristalle zu einem weifsen Pulver zerfallen.

Folgende kristallographische Angaben verdanke ich einer Mitteilung von Herrn Dr. Steinmetz: das aus Essigsäureanhydrid kristallisierte Wismutacetat besteht aus langprismatischen, farblosen Kristallen von paralleler Auslöschung mit domatischen Endflächen. Domenwinkel ungefähr 108°. Rhombisch.




10 g Wismutoxyd wurden mit 120 g Eisessig während einer Stunde am Rückflufskühler gekocht und dann die Lösung heifs von

dem noch ungelösten Oxyd abfiltriert. Beim Abkühlen schieden sich farblose, zum Teil grofsblättrige Kristalle aus. Sie waren anscheinend gleichfalls rhombisch, doch nicht deutlich ausgebildet. Eine Probe wurde mit Eisessig und dann dreimal mit über Natrium destilliertem Äther gewaschen. Nach einer halben Stunde im Vakuum über Schwefelsäure wog sie 0,8683 g. Das Gewicht blieb im Laufe einer weiteren Stunde konstant. Bei der Analyse wurden erhalten 0,5230 g Wismutoxyd, entsprechend 60,23 % $Bi_2O_3$. Die Substanz hat daher die Zusammensetzung $Bi(OCO.CH_3)_3$, die theoretisch einen Gehalt von 60,31 % $Bi_2O_3$ erfordert.

Der Rest der Kristalle wurde im Vakuum über Kali aufbewahrt. Nach $2^1/_2$ Monaten wurde eine Probe von 0,5025 g entnommen, die, vier Stunden lang auf 145° erwärmt, 0,4269 g wogen und weiterhin 0,3495 g Wismutoxyd ergaben, entsprechend: 69,55 % $Bi_2O_3$ der vakuumtrockenen Substanz oder 81,87 % $Bi_2O_3$ der auf 145° erhitzten Substanz.

Nach vier Monaten nahm eine dem Exsikkator entnommene Probe von 0,4340 g beim Erhitzen auf 145° während vier Stunden auf 0,3702 g ab und gab weiterhin 0,3067 g Wismutoxyd, entsprechend 70,67 % $Bi_2O_3$ der vakuumtrockenen Substanz oder 82,85 % $Bi_2O_3$ der auf 145° erhitzten Substanz.

Nach längerer Zeit im Vakuum über Kali entspricht demnach die Zusammensetzung des aus Eisessig erhaltenen Wismutacetats ungefähr der Formel $Bi_2O(OCO.CH_3)_4$, die theoretisch 69,51 % $Bi_2O_3$ erfordert. Doch ist die Übereinstimmung vielleicht eine zufällige, da die Substanz auch bei gewöhnlicher Temperatur noch langsam weiter Essigsäureanhydrid verliert. Beim Erhitzen auf 145° dagegen verhält sie sich genau wie das aus Essigsäureanhydrid erhaltene Produkt.

Jedenfalls verhalten sich die Produkte aus Wismutoxyd und Essigsäureanhydrid einerseits, Eisessig andererseits beim Trocknen verschieden: das Säureanhydrid kann in beiden Fällen nicht gleichartig gebunden sein.

### Antimontrioxyd.

Durch Erwärmen von Brechweinstein mit verdünnter Schwefelsäure und sorgfältiges Auswaschen wurde reines Antimontrioxyd hergestellt. Dieses wurde bei 150° getrocknet und dann in der Kälte mit Essigsäureanhydrid behandelt. Nach längerem Stehen bildeten sich grofse, farblose Kristalle neben einem weifsen Pulver. Durch mehrmaliges Schlämmen mit Essigsäureanhydrid wurden sie nahezu getrennt.

Doch wurde damit die Ausbeute beträchtlich vermindert, weil die Kristalle in Essigsäureanhydrid ziemlich löslich sind. Eine wirkliche Reinigung gelang nicht, da in Berührung mit der Luft aus der anhaftenden Mutterlauge sofort wieder das weifse Pulver ausfiel. Auch ein Versuch, das Essigsäureanhydrid durch reines Benzol zu verdrängen mifslang, da in Berührung mit diesem die Kristalle zerfielen.

Das mit Essigsäureanhydrid geschlämmte Produkt wurde nun sofort auf Ton ins Vakuum über Kali gebracht, wo die Kristalle schnell verwitterten und schon nach einigen Tagen gewichtskonstant waren. Eine Probe von 0,4262 g wurde mit Salpetersäure eingedampft und dann vorsichtig geglüht. Da sie noch nicht völlig oxydiert war, verflüchtigte sich eine kleine Menge Antimontrioxyd. Der Rest betrug 0,3979 g $Sb_2O_4$, entsprechend 88,45 % $Sb_2O_3$. Eine andere Probe von 0,2400 g wurde ebenso mit Salpetersäure eingedampft, blieb dann noch 12 Stunden lang in einer Atmosphäre von nitrosen Dämpfen, wurde nochmals mit Salpetersäure eingedampft und dann vorsichtig geglüht, wobei sich nichts mehr verflüchtigte. So wurden 0,2266 g $Sb_2O_4$ erhalten, entsprechend 89,45 % $Sb_2O_3$, gleich dem theoretischen Gehalt der Verbindung $Sb_2O_4$ ($OCO \cdot CH_3$).

Essigsäureanhydrid wird also von Antimontrioxyd zu geringem Teile jedenfalls noch ziemlich fest gebunden.

Kocht man 5 g Antimontrioxyd mit 50 g Eisessig $^3/_4$ Stunden lang am Rückflufskühler, so löst es sich fast ganz auf. Der ungelöste Rückstand, abfiltriert, mit Eisessig und viermal mit Äther gewaschen, war nach einer halben Stunde im Vakuum über Schwefelsäure gewichtskonstant. 1,3845 g gaben, wie das Essigsäureanhydridprodukt analysiert, 1,4476 g $Sb_2O_4$, entsprechend 99,84 % $Sb_2O_3$. Der Rückstand war also einfach nicht angegriffenes Antimontrioxyd.

Die heifse Lösung mufste schnell durch ein grofses Filter filtriert werden, da bei längerer Dauer das Papier stark angegriffen und schliefslich gelöst wird; sie wurde in einer Kristallisierschale ins Vakuum über Kali gestellt. Es schieden sich keine Kristalle aus; vielmehr hinterblieb schliefslich ein weifses Pulver, das stark nach Eisessig roch. Von diesem wurde nach $1^1/_2$ Monaten eine Probe von 0,4073 g entnommen, die, 14 Tage bei 50° gehalten, konstant 0,3876 g wogen und bei der Analyse 0,3622 g $Sb_2O_4$ gaben. Das entspricht einem Gehalt von 84,25 % $Sb_2O_3$ der $1^1/_2$ Monate alten Substanz, von 88,53 % $Sb_2O_3$ der gewichtskonstanten Substanz.

Eisessig wird also ebenso von Antimontrioxyd wie von Wismutoxyd etwas fester gebunden als Essigsäureanhydrid.

### Bleidioxyd.

Hutchinson und Pollard[1]) erhielten durch Einwirkung von Eisessig auf Mennige das Bleitetraacetat $Pb(OCO.CH_3)_4$. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man vakuumtrockenes Bleidioxyd mit Essigsäureanhydrid stehen läfst. Nach drei Wochen etwa wurden die ersten farblosen Kristalle beobachtet; langsam vermehrte sich ihre Menge. Schneller bewirkt man den Angriff des Bleidioxyds, wenn man es mit dem Essigsäureanhydrid kurze Zeit auf 80° erwärmt. Aus dem Filtrat scheiden sich im Vakuum über Kali reichliche Mengen farbloser Kristalle aus.

Sie sind übereinstimmend mit den Angaben von Hutchinson und Pollard monokline, stark verlängerte Prismen. In Berührung mit Wasser zerfallen sie sofort in Essigsäure und Bleidioxyd.

Eine Probe von 0,2113 g der vakuumtrockenen Substanz gab mit Wasser zersetzt und mit verdünnter Salpetersäure eingedampft, dann vorsichtig erwärmt und geglüht 0,1069 g PbO, entsprechend 50,60% PbO, während die Verbindung $Pb(OCO.CH_3)_4$ theoretisch einen Gehalt von 50,34% PbO erfordert.

### Molybdäntrioxyd.

Da dieses Oxyd in wäfsriger Lösung mit Säuren keine eigentlichen Salze (wahrscheinlich nur komplexe Säuren) bildet, wohl aber mit trockenem Chlorwasserstoff eine Additionsverbindung, wurde auch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Molybdäntrioxyd untersucht. Kocht man eine Stunde lang am Rückflufskühler, so tritt ein schwaches Schäumen ein unter gleichzeitiger Blaufärbung der Flüssigkeit. Es wird also das Essigsäureanhydrid durch die Molybdänsäure oxydiert. Der Rückstand war unangegriffenes Oxyd; die Lösung hinterliefs nach dem Abdampfen eine äufserst geringe Menge von blauem $Mo_3O_8$.

## Einwirkung von Eisessig auf wäfsrige Titanschwefelsäure.

Raucht man Titandioxyd mit Schwefelsäure ab, so ist das gebildete Titansulfat leicht löslich in kaltem Wasser. Wahrscheinlich ist in dieser Lösung die komplexe Säure $Ti\langle^{O}_{(OSO_3H)_2}$ enthalten, die der Zirkonschwefelsäure $Zr\langle^{O}_{(OSO_3H)_2}$[2]) entspricht. Denn Rosen-

1) J. Chem. Soc. 69, 212. (1896).

2) R. Ruer, Zeitschr. Anorg. Chem. 42, 87 (1904).

heim und Schütte[1]) gelang die Herstellung eines Salzes dieser Säure: $TiO(OSO_3NH_4)_2.H_2O$.

Mit Eisessig entsteht in einer Titanschwefelsäurelösung eine weifse Fällung, doch je nach den Mengenverhältnissen von verschiedenen Eigenschaften: Gieſst man die Titanschwefelsäurelösung in überschüssigen Eisessig ein, so fällt ein feinpulveriger, rein weifser Niederschlag aus. Nach dem Einengen des Filtrates läfst sich mit Hydroperoxyd keine Titansäure mehr nachweisen. Gieſst man umgekehrt Eisessig in nicht zu grofser Menge in Titansulfatlösung ein, so bildet sich ein zäher, an der Glaswand fest haftender Niederschlag, der nicht ganz so rein weifs aussieht, wie die mit überschüssigem Eisessig erzeugte Fällung. Die Lösung ist noch titansäurehaltig, so dafs man in der äufseren Erscheinung des Niederschlages ein Mittel besitzt, um zu unterscheiden, ob die Fällung der Titansäure quantitativ ist oder nicht.

In reinem Wasser sind beide Niederschläge leicht löslich. Diese Lösungen zersetzen sich jedoch nach einiger Zeit unter Abscheidung eines feinen, weifsen Pulvers — schliefslich vollständig. In organischen Lösungsmitteln sind die Niederschläge ganz unlöslich; nur von konzentrierter Schwefelsäure werden sie noch aufgenommen unter Rückbildung von Titansulfat.

Keines der beiden Produkte konnte ich in konstanter Zusammensetzung erhalten. Einmal liefs ich die Fällung mit überschüssigem Eisessig 14 Tage lang unter dem Fällungsmittel stehen, nutschte den Niederschlag ab und wusch ihn einigemale mit Eisessig. Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, gab er folgende Analysenresultate.

I. 0,3945 g Substanz gaben beim Glühen 0,1689 g $TiO_2$
entsprechend 42,81 % $TiO_2$.

II. 0,4639 g Substanz gaben in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt 0,1942 g $TiO_2$ entsprechend 41,86 % $TiO_2$
und im Filtrat mit Chlorbaryum 0,4497 g $BaSO_4$
entsprechend 33,28 % $SO_3$.

Wurde der Niederschlag sofort nach der Fällung abgenutscht, gleich zweimal mit Eisessig gewaschen und dann über Kali im Vakuum getrocknet, so fand ich durch eine wie die zweite der vorigen ausgeführte Analyse:

0,2700 g Substanz gaben 0,1111 g $TiO_2$ entsprechend 41,15 % $TiO_2$
und 0,2370 g $BaSO_4$ „ 30,10 % $SO_3$.

---

1) Zeitschr. Anorg. Chem. 26, 252 (1901).

Ein anderer Teil des Niederschlages wurde nach dem Auswaschen mit Eisessig noch sechsmal mit über Natrium destilliertem Äther gewaschen und im Vakuum über Kali getrocknet. Dann gaben:

0,2493 g Substanz: 0,1050 g $TiO_2$ entsprechend 42,12 % $TiO_2$
und 0,2317 g $BaSO_4$ „ 31,87 % $SO_3$.

Wäscht man die Fällung öfter mit Eisessig, so entzieht dieser immer mehr Schwefelsäure; löst man ihn wieder in Wasser auf und fällt von neuem durch Eingiefsen in überschüssigen Eisessig, so läfst sich in den Filtraten doch immer wieder Schwefelsäure nachweisen. Das gleiche findet beim Auswaschen mit wasserfreiem Äther statt, der die Schwefelsäure wahrscheinlich als Äthylschwefelsäure der Titanverbindung entzieht. Die Analysenresultate sind daher rein zufällige:

Eine Verbindung $Ti\begin{cases} \overset{\diagup\!\!\!\diagup O}{} \\ -OCO.CH_3 \\ \diagdown OSO_3H \end{cases}$ würde enthalten:
36,36 % $TiO_2$ und 36,36 % $SO_3$;
eine Verbindung $(TiO_2)_4(SO_3H)_3(O_2C.CH_3)_3$ würde enthalten:
43,24 % $TiO_2$ und 32,43 % $SO_3$.

Mit der Verdrängung der Sulfat- durch Acetatgruppen nimmt der Titansäuregehalt zu und der Schwefelsäuregehalt ab. Die annähernde Übereinstimmung der Analysenresultate mit dem theoretischen Titan- und Schwefelsäuregehalt der zweiten Verbindung ist daher durchaus nicht beweisend, dafs diese Verbindung wirklich vorliegt. Wahrscheinlicher ist wohl noch die Annahme, dafs die Fällung im ersten Augenblick die Zusammensetzung $TiO_2.(SO_3H)(O_2C.CH_3)$ besitzt, aber durch den Eisessig weiter zersetzt wird.

Gar nicht zu reinigen war die Fällung, die beim Eingiefsen von Eisessig in Titanschwefelsäurelösung entsteht. Mit überschüssigem Eisessig behandelt, geht sie in das feine Pulver über, während sie von Wasser gelöst wird. Die Substanz wurde daher unausgewaschen über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Die Analysenresultate sind folgende:

I. 0,3308 g Substanz gaben beim Glühen: 0,1434 g $TiO_2$
entspr. 43,35 % $TiO_2$.

II. 0,2856 g Substanz gaben in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt: 0,1337 g $TiO_2$ entspr. 46,81 % $TiO_2$
und im Filtrat mit Chlorbaryum: 0,2304 g $BaSO_4$ entspr. 27,70 % $SO_3$.

# Anhang.

## Über Ultramarinblau.

### Einleitung.

Alle analytischen Untersuchungen des Ultramarins litten bisher unter der Schwierigkeit, diesen Farbstoff von zufälligen Beimengungen befreien zu können, und unter dem Mangel gelinde wirkender Reagentien, die einen Abbau ermöglichen könnten ohne die vollständige Zerstörung der chromophoren Gruppe. Zwar gelingt es bei der Herstellung im grofsen unter sorgfältiger Einhaltung bestimmter Darstellungsmethoden Produkte von sehr konstanter Zusammensetzung zu erhalten, und so liefern die Analysen nach Reinigung der Substanz durch Waschen mit Wasser zur Entfernung von Alkalisulfat und mit Schwefelkohlenstoff, der den überschüssigen Schwefel auflöst, gut übereinstimmende Resultate für Ultramarine der gleichen Bereitungsweise. Auf die Art der Bindung der verschiedenen Elemente schlofs man ziemlich allgemein aus dem Verhalten des Ultramarins gegenüber verdünnten Säuren, durch die es vollkommen zersetzt wird, wobei Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und freier Schwefel auftreten. Diese Unbeständigkeit gegenüber allen sauer reagierenden, wäfsrigen Lösungen findet man bei den Polysulfiden und Thiosulfaten wieder, bei deren Zersetzung dieselben Produkte frei werden. So sollte auch der Chromophor des Ultramarins aus einer Polysulfidgruppe S-SNa oder dem unvollständigen Oxydationsprodukt einer solchen bestehen, obgleich die blaue Farbe bei anderen Disulfiden oder Thiosulfaten mit ungefärbten sonstigen Bestandteilen sich nicht wieder findet.

Es zeigte sich nun, dafs Ultramarinblau in vollständigem Gegensatz zu Polysulfiden und Thiosulfaten gegen einige konzentrierte Säuren bei Zimmertemperatur durchaus beständig ist, ja durch ihre Gegenwart gegen den Angriff kräftiger Oxydationsmittel geschützt wird.

Es lag die Möglichkeit vor, dafs die konzentrierten Säuren das ganze Molekül des Farbstoffs unangegriffen lassen oder aus diesem die nicht farbtragenden Teile herausnehmen. Aufser den qualitativen Versuchen über die Beständigkeit des Ultramarins führte ich daher vor allem quantitative Bestimmungen aus zur Entscheidung der Frage, ob die Einwirkung konzentrierter Säuren nur zur Entfernung zufälliger Verunreinigungen oder als Abbaumethode zur Konstitutionsbestimmung dienen könnte. Ein weiterer Versuch wurde angestellt, um die Möglichkeit zu prüfen, ob freier Schwefel in fester Lösung als färbendes Prinzip für das Ultramarinblau in Betracht käme.

Aufser diesen analytischen Untersuchungen führte ich einige synthetische aus besonders in der Absicht, um zu konstatieren, welche Bestandteile des Ultramarins notwendig sind, damit die blaue Farbe sich bildet. Rickmann[1]) will auf dem gewöhnlichen, feurigen Wege durch Erhitzen unter Luftabschlufs und darauffolgendes Rösten mit Schwefel ein tonerdefreies Ultramarinblau hergestellt haben, und die gleiche Behauptung findet sich in Gmelins Handbuch der Chemie, 4. Auflage, Seite 425. Schon Knapp[2]) konnte diesen Versuch nicht bestätigen. Ebensowenig konnte ich das Auftreten einer Blaufärbung beobachten bei sorgfältigem Ausschlufs von Tonerde.

Andererseits unterzog ich eine Reihe der Versuche von Knapp einer Nachprüfung, der bei Einwirkung einer Natronschwefelleberlösung auf geglühte Gemische von Soda, Schwefel und Kieselsäure oder statt dieser Tonerde, tertiärem Calciumphosphat oder anderen Stoffen eine meist wenig beständige Blaufärbung feststellen konnte. Die Bestätigung dieser Versuche macht die von Knapp ausgesprochene Ansicht wahrscheinlich, dafs es die physikalischen Eigenschaften der angeführten Stoffe sind, die die Existenz der chromophoren Schwefelverbindung ermöglichen; nämlich die Lockerheit und Durchdringlichkeit ihres molekularen Gefüges infolge der Aufschliefsung durch die Natriumsulfidschmelze, ohne dafs die zu färbenden Stoffe selbst in Flufs gekommen sind.[3])

1) Ber. 11, 2013 (1878).
2) J. Prakt. Ch. 31, 154 (1885).
3) J. Prakt. Ch. 32, 378 (1885). — 38, 49 (1888).

## Analytische Untersuchungen.

### Beständigkeit des Ultramarins gegen verschiedene Reagentien.

Qualitative Versuche. Durch eine Schwefelsäure von 98,5 Gewichtsprozent wurde in verschlossener Flasche Ultramarin S [1]) von den vereinigten Ultramarinfabriken (Fabrik in Schweinfurt) innerhalb sechs Wochen bei gewöhnlicher Temperatur nicht sichtbar verändert. Das rein blaue Pulver verlor trotz wiederholten Schüttelns unter der ungefähr 100 fachen Menge der Säure weder an Nuance noch an Intensität der Farbe. Bei einer Säure von 93 Gewichtsprozent begann erst nach 12 Stunden eine merkbare Veränderung; bei 89 Gewichtsprozent nach drei Stunden; bei 81 Gewichtsprozent nach fünf Minuten; bei 65 Gewichtsprozent nach fünf Sekunden; doch beanspruchte auch in diesem Falle die völlige Entfärbung noch eine Einwirkungsdauer von einer Stunde.

Rauchende, also anhydridhaltige Schwefelsäure verändert Ultramarinblau bei Zimmertemperatur gleichfalls nicht und schützt dieses sogar gegen rauchende Salpetersäure oder salpetrige Säure, die sonst schnelle Oxydation der Schwefelgruppe herbeiführen. Z. B. blieb das Blau unter einem Gemisch von vier Gewichtsteilen rauchender Schwefelsäure und einem Gewichtsteil rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur trotz wiederholten Umschüttelns mindestens zwei Wochen lang äufserlich unverändert. Ein Gemisch von zehn Gewichtsteilen rauchender Schwefelsäure und einem Gewichtsteil Nitrosylschwefelsäure lieferte innerhalb acht Wochen keine sichtbare Einwirkung.

Dafs Eisessig sich dem Ultramarin gegenüber ähnlich indifferent wie Schwefelsäure verhält, war zu erwarten und in der Tat kann man auch nach monatelangem Digerieren mit Eisessig keine Veränderung des blauen Ultramarins beobachten (den quantitativen Nachweis siehe Seite 106). Ein Zusatz von Wasser zum Eisessig wirkt auffallender Weise bedeutend stärker, als wenn Schwefelsäure im gleichen Mafse verdünnt wird. Denn wie vorhin erwähnt läfst die letzte bei einem Gehalt von sieben Gewichtsprozent oder 30 Molekularprozent Wasser erst nach 12 Stunden eine Abblassung des blauen Pulvers erkennen, während Eisessig mit 9 Gewichtsprozent oder 25 Molekularprozent Wasser schon nach 30 Minuten sichtbar zersetzend wirkt. So beobachtet man ferner die erste Farbänderung des Ultramarins bei Einwirkung von Schwefelsäure mit 11 Gewichtsprozent

1) Analyse siehe Seite 105, 106.

oder 40 Molekularprozent Wasser erst nach 3 Stunden, dagegen beim Schütteln mit Essigsäure mit einem Gehalt von 16 Gewichtsprozent oder 39 Molekularprozent Wasser schon nach 5 Minuten.

Noch bedeutend empfindlicher ist Ultramarin gegenüber Eisessig, der mit Chlorwasserstoffgas gesättigt ist. Die erste merkbare Einwirkung wurde verursacht durch eine Mischung von 10 ccm Eisessig-Chlorwasserstoff und 0,1 ccm Essigsäureanhydrid nach 90 Minuten, durch chlorwasserstoffgesättigten Eisessig allein nach 25 Minuten, bei 0,3 % Wassergehalt schon nach 4 Minuten und bei 5 % Wassergehalt innerhalb einer Minute; doch verschwindet auch in diesem letzten Falle die blaue Farbe bei häufigem Umschütteln völlig erst nach 36 Stunden. Durch Wochen unverändert bleibt dagegen eine Suspension von Ultramarinblau in Eisessig-Chlorwasserstoff, dem $^1/_5$ seines Gewichts Essigsäureanhydrid hinzugefügt wird.

Da nun wie bekannt Ultramarinblau bei höherer Temperatur durch trockene gasförmige Säureanhydride oder Oxydationsmittel in violette oder rote Farbstoffe übergeht, so wurde versucht, mit einer Lösung von 5 g Brom in 100 g Eisessig und 20 g Essigsäureanhydrid das Blau (1 g) zu verändern; aber selbst nach mehrwöchentlichem Digerieren unter oftmaligem Umschütteln bei Zimmertemperatur blieb die blaue Farbe bestehen. Läfst man Brom im Überschufs zu einer Suspension von Ultramarinblau in Natronlauge treten, so dafs also das Brom als zweite flüssige Phase noch neben der Lauge vorhanden bleibt, so ist dennoch ebenfalls keine Entfärbung wahrzunehmen.

Auch die Einwirkung der Oxydationsmittel auf Ultramarin bei gewöhnlicher Temperatur ist daher von der Gegenwart von Wasserstoffionen abhängig. Sie fehlen in konzentrierten Säuren infolge zu geringfügiger elektrolytischer Dissoziation, und ebenso wird das elementare Brom durch die Gegenwart der Natronlauge ständig von etwa gebildetem Bromwasserstoff freigehalten. Die Zersetzung des Ultramarinblaus unter sauer reagierenden Flüssigkeiten ohne weitere Zusätze ist vielleicht auf eine katalytische Wirkung der Wasserstoffionen zurückzuführen. In wasserfreien Säuren tritt sie nicht ein; in ganz verdünnten Säuren ziemlich langsam, aber doch unabhängig von der relativen Menge des Ultramarins und der Säure immer vollständig; schneller mit wachsender Konzentration der Säure — ein Verhalten, das diese Reaktion als einen katalytischen Vorgang charakterisiert.

Nur eine wasserfreie Säure fand ich, welche Ultramarin entfärbt, nämlich die Flufssäure. Doch unterscheidet sich deren Einwirkung charakteristisch von der durch verdünnte Säuren bewirkten Zersetzung

Ich suspendierte Ultramarinblau in rauchender Schwefelsäure in einem Platintiegel, der sich in einem Exsikkator über rauchender Schwefelsäure befand. Dazu fügte ich in kleinen Anteilen wasserfreies Fluorkalium. Jedesmal bildete sich Flufssäure und der Farbstoff wurde teilweise fast momentan zerstört. Doch blieben dann weiterhin die unangegriffenen Teile, die sich am Rand des Tiegels befanden oder durch einen Platindraht unter dem Oleum freigelegt waren, unverändert rein und tief blau. Auch nach Zersetzung der Hauptmenge des Farbstoffes hielten sich die letzten Reste von ihm noch tagelang und wurden erst durch eine weitere Zugabe von Fluorkalium zerstört. Die beobachtete Reaktion war demnach keine katalytische, sondern beruhte jedenfalls auf einer quantitativen Umsetzung der im Ultramarin enthaltenen Kieselsäure mit dem Fluorwasserstoff.

Im Gegensatz zu der Widerstandsfähigkeit des blauen Ultramarins gegen starke Oxydationsmittel und konzentrierte Säuren steht das Verhalten von Alkali- oder Erdalkalipolysulfiden und -thiosulfaten.

So wird z. B. Natriumpolysulfid, das durch Schmelzen von Natriumthiosulfat hergestellt ist, durch Eisessig, Essigsäureanhydrid, konzentrierte und rauchende Schwefelsäure sogleich zersetzt; besonders heftig wirkt wie zu erwarten ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure und einem Fünftel ihres Gewichtes an rauchender Salpetersäure, also dasselbe Reagens, das nach dem vorhin mitgeteilten Ultramarinblau nicht angreift.

Trockenes Natriumthiosulfat erweist sich zwar gegen Eisessig oder Essigsäureanhydrid widerstandsfähiger als das Polysulfid, wird aber von reiner und auch von anhydridhaltiger Schwefelsäure sogleich zerstört.

Quantitative Versuche. Da konzentrierte Schwefelsäure durch wasserfreie Mittel schwer zu verdrängen ist, so beschränkte ich mich auf die quantitative Untersuchung der mit Eisessig und 20 % Essigsäureanhydrid und der mit Eisessig-Chlorwasserstoff und 20 % Essigsäureanhydrid behandelten Präparate.

Die Analysen wurden in folgender Weise ausgeführt: Da die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz sehr hygroskopisch war, wurden beim Abwägen genaue Zeitbeobachtungen gemacht und wurde das Gewicht auf den Moment des Herausnehmens aus dem Exsikkator extrapoliert. Das Ultramarin wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, abgedampft und eine Stunde lang bis zum Rauchen der Schwefelsäure erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser filtrierte ich die Kieselsäure ab, die geglüht und gewogen wurde. Darauf wurde diese mit Schwefelsäure und reiner Flufssäure (von de Haen) abgeraucht und der kleine Rückstand als Tonerde, aus basischem Sulfat stammend,

in Rechnung gestellt. Das Filtrat von der Kieselsäure wurde bei Siedehitze mit Ammoniak gefällt, die Hydroxyde wurden abfiltriert und nach dem Glühen gewogen. In diesem Produkte konnten sehr kleine Mengen Kieselsäure noch bestimmt werden durch die Gewichtsdifferenz nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und Flufssäure. Das reine Oxyd schlofs ich mit Kaliumpyrosulfat auf, reduzierte die Lösung mit Zink und titrierte das Eisen mit $\frac{n}{100}$-Kaliumpermanganat. Das Filtrat vom Aluminium- und Eisenhydroxyd wurde eingedampft, der Rückstand nach dem Abrauchen der Ammonsalze kurz geglüht, mit verdünntem Ammoniak gelöst und eine geringe Menge Tonerde mit der obigen vereinigt. Das Filtrat hiervon wurde wieder eingedampft und der Rückstand nach dem Glühen als Natriumsulfat gewogen.

Der Schwefelgehalt des Ultramarins wurde stets in einer besonderen Probe bestimmt: diese wurde in einem Erlenmeyerkölbchen mit rauchender Salpetersäure zersetzt, und zwar zunächst unter Kühlung. Da das Ultramarinpulver aber leicht an der Glaswand anklebt und dann die Zersetzung nie vollständig ist, wurde dies verhindert durch häufiges Umschwenken, nachdem rund geschmolzene Glasstäbchen hinzugegeben waren. Erst nach 12 Stunden, als die blaue Farbe vollständig zerstört war, wurde ungefähr eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann spülte ich den Inhalt in eine Schale und dampfte ihn ein, darauf nochmals mit Salzsäure, um die Salpetersäure zu zerstören, dann zweimal mit Ammoniak und filtrierte den wieder mit verdünntem Ammoniak aufgenommenen Rückstand. Das von Kieselsäure und Tonerde befreite Filtrat wurde eingedampft und nach Zugabe von Salzsäure mit Chlorbaryum gefällt. Das abfiltrierte Gemenge von Kieselsäure und Tonerde wurde nochmals mit Salzsäure behandelt und eingedampft, dann mit Ammoniak gefällt, um im Filtrat eine weitere kleine Schwefelsäuremenge zu bestimmen. Das geglühte Baryumsulfat wurde mit Flufssäure und Schwefelsäure abgeraucht und dann gewogen.

Zu meinen Versuchen benutzte ich, wie erwähnt, Ultramarin S, bezogen von den vereinigten Ultramarinfabriken (Fabrik in Schweinfurt), das nach sorgfältigem Waschen mit einprozentigem Ammoniakwasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Äther I im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, folgende Analysenresultate ergab:

I.[1]) 0,6225 g Substanz gaben 0,2554 g $SiO_2$ entsprechend 41,03% $SiO_2$.
II. 0,3703 g „ „ 0,2966 g $BaSO_4$ „ 11,00% S.

1) Mit den römischen Zahlen sind verschiedene Analysen des gleichen Präparats bezeichnet.

Einer Mitteilung Professor Hofmanns verdanke ich folgende Analyse:

41,6 % $SiO_2$; 27,3 % $Al_2O_3$ und $Fe_2O_3$ und 13,9 % Na.

Beim Digerieren mit dem hundertfachen Gewicht einer Mischung aus Eisessig und $^1/_5$ Essigsäureanhydrid färbte sich die Flüssigkeit allmählich rot; der anscheinend unveränderte Rückstand hatte also eine Beimengung abgegeben, die aber zu geringfügig war, um näher untersucht zu werden. Unter Ausschlufs von Luftfeuchtigkeit wurde durch Abheben die Lösung entfernt und das zurückbleibende Blau neuerdings mit dem Gemisch behandelt, wobei aber keine Rotfärbung der Essigsäure mehr zu beobachten war. Durch nochmaliges Abhebern und darauffolgendes Waschen mit absolutem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Trocknen im Vakuum wurde das Ultramarin dem Äufsern nach unverändert zurückgewonnen. Die Analyse ergab:

Aus I. 1,2956 g Substanz: 0,5284 g $SiO_2$ entsprechend 40,78 % $SiO_2$,
0,3505 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ entsprechend 27,05 % $Al_2O_3 + Fe_2O_3$
und 0,5434 g $Na_2SO_4$ entsprechend 13,60 % Na
„ II. 0,5313 g Substanz: 0,4326 g $BaSO_4$ entsprechend 11,18 % S.

Somit zeigt sich keine nennenswerte Differenz gegenüber der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials. In den Eisessigauszügen konnten aufser der roten Substanz nur geringe Mengen Tonerde, Natron und Schwefel nachgewiesen werden, die aus unwesentlichen Beimengungen des käuflichen Ultramarins stammen, während der Farbstoff selbst keine Änderung erlitten hatte.

Um allenfalls eine intensivere Einwirkung zu erzielen, wie nach den qualitativen Versuchen zu erwarten war, wurde dasselbe Ausgangsmaterial vier Tage lang mit einer an Chlorwasserstoff gesättigten Mischung von Eisessig und $^1/_5$ Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln behandelt. Nach dem wiederholten Abhebern mit dem Säuregemisch unter Vermeidung von Luftfeuchtigkeit wurde der Reihe nach mit absolutem Alkohol, Äther I, ammoniakgesättigtem Äther I und mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen. Die getrocknete Substanz wurde noch dreimal mit Schwefelkohlenstoff digeriert und mit Alkohol gewaschen. Das im Vakuum getrocknete Präparat war intensiv rein blau gefärbt und ergab fast genau die gleichen Analysenresultate wie das Ausgangsmaterial, nämlich:

I. 0,7250 g Substanz gaben 0,2923 g $SiO_2$ entsprechend 40,32 % $SiO_2$,
0,1962 g $Al_2O_3$ „ 27,06 % $Al_2O_3$,
0,0121 g $Fe_2O_3$ „ 1,67 % $Fe_2O_3$
und 0,3199 g $Na_2SO_4$ „ 14,31 % Na;

II. 0,6275 g Substanz gaben 0,2493 g $SiO_2$ entsprechend 39,73 % $SiO_2$;
III. 0,4763 g „ „ 0,4065 g $BaSO_4$ „ 11,72 % S;
IV. 0,4170 g „ „ 0,3443 g $BaSO_4$ „ 11,34 % S.

Wäre bei der Behandlung mit Eisessig-Chlorwasserstoff der „Farbteil" angegriffen worden, so hätte die Färbung sich ändern müssen, was nicht der Fall war; hätte der „Silikatteil" eine auch nur teilweise Zersetzung erfahren, so wäre dabei hydratische Kieselsäure entstanden. Aber auch dies kann als ausgeschlossen gelten, da 10 proc. Sodalösung, die 1 % freie Natronlauge enthielt, beim Erwärmen auf dem Wasserbade aus 8 g Substanz nur 0,013 g $SiO_2$, also 0,16 % entfernte.

Es kann demnach als sicher gelten, dafs weder Eisessig noch Eisessig-Chlorwasserstoff bei Gegenwart von 20 % Essigsäureanhydrid das Ultramarinblau verändern, sondern dafs hierdurch nur allfällige Beimengungen entfernt werden.

Wenn aber aus der Luft zu dem Säuregemisch Wasserdampf hinzutritt, so ist der Farbstoff besonders bei Gegenwart der Halogenwasserstoffsäuren überaus empfindlich. Bei dieser Zersetzung wird zunächst der Schwefelteil weniger betroffen als der Silikatteil.

Zu einem derartigen Versuche wurde ein anderes Ultramarinblau verwandt, das folgende Analysenresultate lieferte:

I. 0,4355 g Substanz gaben 0,1721 g $SiO_2$ entsprechend 39,52 % $SiO_2$,
0,1128 g $Al_2O_3$ „ 25,90 % $Al_2O_3$
0,0096 g $Fe_2O_3$ „ 2,20 % $Fe_2O_3$
und 0,1979 g $Na_2SO_4$ „ 14,74 % Na;
II. 0,3778 g Substanz gaben 0,3329 g $BaSO_4$ „ 12,10 % S.

Dieses Ultramarin wurde wiederholt mit Eisessig-Bromwasserstoff ohne Zusatz von Essigsäureanhydrid behandelt, aber unter möglichstem Ausschlufs der Luftfeuchtigkeit durch Abhebern von der Lösung getrennt. In der oben erwähnten Weise gewaschen, gab das Präparat folgende Analysenwerte:

I. 0,3888 g Substanz gaben 0,1826 g $SiO_2$ entsprechend 46,96 % $SiO_2$
0,0911 g $Al_2O_3$ „ 23,43 % $Al_2O_3$
0,0067 g $Fe_2O_3$ „ 1,72 % $Fe_2O_3$
und 0,1253 g $Na_2SO_4$ „ 10,45 % Na;
II. 0,3768 g Substanz gaben 0,1792 g $SiO_2$ „ 47,56 % $SiO_2$
0,0892 g $Al_2O_3$ „ 23,68 % $Al_2O_3$
und 0,0065 g $Fe_2O_3$ „ 1,72 % $Fe_2O_3$;
III. 0,3481 g Substanz gaben 0,3650 g $BaSO_4$ „ 14,40 % S.

Einer Mitteilung von Professor Hofmann verdanke ich folgende Analyse:

48,9 % $SiO_2$; 22,9 % $Al_2O_3$ und 10,0 % Na.

Demnach greift Eisessig-Bromwasserstoff ohne Essigsäureanhydrid Ultramarinblau an auch unter Ausschlufs der Luftfeuchtigkeit. Die Farbe des Präparates war noch rein hellblau im trockenen Zustand und wie alle Präparate etwas tiefer blau unter Wasser oder anderen Flüssigkeiten, während stärker angegriffene Ultramarine unter Wasser immer ein etwas gebrochenes Blau besitzen, das mehr und mehr in schiefergrau übergeht. In Lösung gegangen waren Natrium und Tonerde, Schwefel nur in sehr geringer Menge; relativ wurde er sogar angereichert, denn auch nach wiederholtem Digerieren mit Schwefelkohlenstoff blieben 14,4 % Schwefel in der Verbindung zurück. Um zu erkennen, wie weit auch Kieselsäure durch die Einwirkung der Säuren abgespalten war, wurde die zweite Analyse in etwas anderer Weise ausgeführt. Die Substanz wurde 8 Stunden lang mit 10 proc. Sodalösung, die 1 % freie Natronlauge enthielt, auf dem Wasserbade erwärmt, abfiltriert, mit warmer Sodalösung und warmem Wasser gewaschen, ohne die Soda ganz entfernen zu können. Im Filtrate wurden in der üblichen Weise 0,0288 g Kieselsäure bestimmt und das Ultramarin nach der früher angegebenen Methode weiter analysiert: Dieses ergab noch 0,1504 g Kieselsäure. Es waren also von den 47,56 % Kieselsäure sodalöslich geworden: 7,64 % (bezogen auf die analysierte Substanz), also infolge Zersetzung als freie Kieselsäure in dem Präparate enthalten.

### Prüfung des Ultramarins auf Schwefel in fester Lösung.

Da ein direkter Abbau des Ultramarinmoleküls durch konzentrierte Säuren nicht gelang, wurden weitere Versuche in anderer Richtung unternommen. Nach der Phasenregel kommen alle in einem System überhaupt möglichen Molekülarten auch in jeder einzelnen Phase vor.[1]) So mufs Schwefel, wenn er in fester Lösung im Ultramarin enthalten ist, sich auf eine andere diesen begrenzende Phase verteilen. Besonders gilt dies für solche Stoffe, in denen der feste Schwefel in gröfserer Menge löslich ist.

Schwefelkohlenstoff aber entzog den verschiedenen untersuchten Präparaten nur geringe Schwefelmengen, die offenbar als Verunreinigungen anzusehen sind, und nach zweimaligem Digerieren wurde

1) M. Planck, Thermodynamik 1905, Seite 227.

regelmäfsig von weiterem Schwefelkohlenstoff kein Schwefel mehr aufgelöst. Immerhin wird durch dieses Verhalten die Gegenwart von nicht chemisch gebundenem Schwefel im Ultramarin noch nicht ausgeschlossen, da seine Lösungstendenz gegen Ultramarin so bedeutend gröfser sein könnte im Vergleich mit der gegen Schwefelkohlenstoff, dafs von diesem immer nur unmerkliche Schwefelmengen aus dem Ultramarin aufgenommen würden.

Entscheidend ist dagegen ein Versuch, bei dem man Ultramarin mit einem Lösungsmittel für Schwefel in Berührung bringt, in welchem dieser durch eine chemische Reaktion sofort in eine Verbindung übergeführt wird und damit die Konzentration des freien Schwefels ständig gleich Null gehalten wird. Bei einer einigermafsen beträchtlichen Lösungstendenz des Schwefels gegenüber dem verwandten Lösungsmittel mufs dann stets aus einer angrenzenden Phase (in diesem Falle also Ultramarin) gelöster Schwefel aufgenommen werden. Trifft dieses nicht zu, so ist die Lösungstendenz des Schwefels im Ultramarin unendlich grofs, d. h. er ist chemisch gebunden.

Bekanntlich löst nun rauchende Schwefelsäure bei 30 bis 40° Schwefel in beträchtlicher Menge auf und nimmt dabei eine blaue oder grüne Färbung an. Diese soll nach R. Weber[1]) von der Verbindung $S_2O_3$ herrühren. Aber auch selbst für den Fall, dafs es sich nur um eine Lösung von freiem Schwefel handelt, gelingt seine Überführung in eine Verbindung, die zugleich als sehr empfindlicher Nachweis dienen kann.

Geigy & Co. benutzen die Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure zur Herstellung eines Schwefelfarbstoffs[2]). Nach ihrer Vorschrift machte ich daher einen Parallelversuch mit Schwefel und Ultramarin. Das eine Mal rührte ich 1 g Schwefelblumen, das andere Mal 4 g Ultramarin mit 10 g rauchender Schwefelsäure zu einem Brei an, erwärmte ihn auf 30° und trug dann in kleinen Anteilen 1 g p-Tetramethyldiaminodiphenylmethan ein. Dabei erwärmte sich jedesmal die Flüssigkeit und ich trug stets Sorge, dafs die Temperatur 35° nicht überstieg. Die Mischungen wurden noch zwei Stunden lang zwischen 30 und 35° gehalten und dann nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Aber nur die Lösung über den Schwefelblumen nahm die leuchtend rote Farbe des Thiopyronins mit schwach gelber Fluoreszenz an, da schon zuvor gleichzeitig die Einführung des Schwefels und die

1) Pogg. Ann. 156, 531.
2) D.R.P. 65739, Friedländer III. S. 97. — J. Prakt. Ch. [2] 65, 500 (1902).

Oxydation der Leukoverbindung zum Farbstoff durch das Schwefeltrioxyd stattgefunden hatte. In der anderen Lösung war nach dem Absitzen der Zersetzungsprodukte des Ultramarins nicht die geringste Färbung wahrzunehmen. Es war noch möglich, dafs der frei werdende Schwefelwasserstoff den gebildeten Farbstoff reduziert hätte, aber auch mit den verschiedensten Oxydationsmitteln liefs sich nicht die geringste Färbung hervorrufen, so dafs offenbar kein Penthiophenderivat entstanden war.

Hieraus ist zu folgern, dafs der Schwefel des Ultramarins nicht in fester Lösung vorhanden, sondern chemisch gebunden ist.

## Synthetische Versuche.

Ultramarin wird dargestellt durch Erhitzen einer Mischung von Kaolin und Natriumpolysulfid unter Luftabschlufs, ohne dafs die Masse zum Schmelzen kommt. Dieses Erhitzungsprodukt, die „Ultramarinmutter", die gelb bis tief grün gefärbt sein kann, ist eine noch durchaus lockere Masse, besteht aber aus etwas gröberen Teilchen als die ursprüngliche Mischung, welche mit einem feinen Schmelz von Natriumpolysulfid überzogen sind. Durch Rösten kann die mit Wasser gewaschene und mit Schwefel vermischte Ultramarinmutter in Ultramarinblau verwandelt werden.

Die Mischungsverhältnisse von Kaolin und Natriumpolysulfid lassen sich innerhalb ziemlich weiter Grenzen variieren, ja man kann noch weitere Kieselsäure hinzufügen, da kieselreiche und kieselarme Ultramarine existenzfähig sind. Das Natriumpolysulfid wird nicht als solches zugegeben, sondern in Form von Mischungen, aus denen es sich erst im Laufe des Prozesses bildet. So wird von Stas ein Gemenge zur Bereitung der Ultramarinmutter vorgeschlagen, welches besteht aus 100 Gewichtsteilen Kaolin, 60 Teilen Soda, 40 Teilen Glaubersalz, 22 Teilen Kohle und 50 Teilen Schwefel.

Schon lange ist bekannt, dafs das Natrium bei der Darstellung des Ultramarinblaus nicht durch andere Alkalimetalle ersetzt werden kann. Ich untersuchte nun, wie weit die Kieselsäure und Tonerde durch andere ihnen chemisch nahestehende Oxyde vertreten werden können. So erhitzte ich Mischungen, die nach den Stas'schen Zahlen zusammengesetzt waren, aber statt eines Moleküls Tonerde drei Moleküle Calciumoxyd oder Berylliumoxyd enthielten, in anderen Fällen statt der Kieselsäure: Borsäure, Titansäure oder Zirkonerde.

Der Rohbrand der Mischung mit Titansäure war schwarz und weifs untermischt, wurde aber beim Rösten mit Schwefel weifs, ebenso alle anderen Produkte, die als Rohbrand nur die Farbe des Polysulfids zeigten.

Nachdem der Ersatz einzelner Oxyde durch solche, die ihnen chemisch nahestehen, wenig Aussicht bot, untersuchte ich noch, ob Ultramarinblau auf feurigem Wege zu erhalten sei unter Ausschlufs der Tonerde. Reiner Quarz wurde durch Ätznatronschmelze aufgeschlossen, aus dem gelösten Produkt mit Salzsäure Kieselsäuregel gefällt und dieses nach dem Filtrieren und Waschen mit gleichen Teilen Soda und Schwefel (im trockenen Zustand gedacht) gemengt. Darauf gab ich so viel Natronlauge zu, als zur Lösung der Kieselsäure nötig war, dampfte zur Trockne und brachte das gut gepulverte Produkt in einen Tiegel aus Retortenkohle, in dem es während einer Stunde in heftiger Glut erhalten wurde. Das mit Kohle etwas untermischte Glühprodukt wurde nach dem Rösten mit oder ohne Schwefel wieder weifs. Die Angabe Rickmanns,[1]) auf diesem Wege ein schönes Blau erhalten zu haben, ist vielleicht doch auf einen unvollkommenen Ausschlufs der Tonerde zurückzuführen, die ja auch aus dem benutzten Gefäfs stammen kann.

Zu dem gleichen Resultat war schon Knapp gekommen[2]); doch gibt er an, auf anderem Wege ein tonerdefreies Blau nach Art des Ultramarins erhalten zu haben. Er beobachtete, dafs Ultramarinmutter auch auf nassem Wege blaugefärbt werden kann, nämlich durch Übergiefsen mit wenig Wasser oder mit einer starken Lösung von frisch bereiteter Natronschwefelleber (hergestellt durch Zusammenschmelzen gleicher Gewichtsteile Soda und Schwefel).[3]) Knapp führte die blaue Farbe des Ultramarins auf eine besondere Modifikation des Schwefels, den schwarzen Schwefel zurück,[4]) der bei hoher Temperatur in kleiner Menge sich stets bilden soll, aber nur unter besonderen Bedingungen in gröfserer Menge existenzfähig bleibt. So sei er in der Natronschwefelleber enthalten, wie an dem grünen Stich der erstarrten Schmelze im Gegensatz zu der rein rotgelben Farbe der Kalischwefelleber zu erkennen sei.[5]) Gegenüber der Ultramarinmutter soll sich die Lösung der Natronschwefelleber wie eine Farbflotte verhalten und

1) Ber. 11, 2013 (1878).
2) J. Prakt. Ch. 31, 154 (1885).
3) J. Prakt. Ch. 32, 375 (1885).
4) J. Prakt. Ch. 43, 305 (1891).
5) J. Prakt. Ch. 38, 48 (1888).

ebenso gegenüber allen anderen Verbindungen, die ähnliche physikalische Eigenschaften besitzen, nämlich solchen, die durch Natriumpolysulfid beim Erhitzen unter Luftabschluſs in bestimmtem Grade aufgeschlossen werden, ohne zu schmelzen.

So unterzog ich drei seiner Versuche einer Nachprüfung:[1]) Man versetzt eine verdünnte Natronwasserglaslösung mit so viel Salzsäure, als gerade zur Abscheidung der Kieselsäure erforderlich ist, doch in kleinen Portionen, so daſs die Kieselsäure gelöst bleibt. Dann werden Schwefelblumen und Soda zugefügt und zwar die 20 bis 30 fache Menge der im trockenen Zustand gedachten Kieselsäure, zunächst die Schwefelblumen, welche mit Alkohol befeuchtet sind, damit sie von der Flüssigkeit benetzt werden, dann erst die Soda, nach deren Zusatz die Kieselsäure sich als Gel ausscheidet. So erhält man eine gleichmäſsige Verteilung der Mischungsbestandteile; das Chlornatrium wirkt nicht störend und bedingt nur eine leichtere Flüssigkeit der Schmelze. Der nach dem Eindampfen zur Trockne hinterbleibende Rückstand wird gepulvert und dann 30 bis 40 Minuten lang bis zur beginnenden Rotglut erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man das Produkt mit wenig Wasser, so daſs eine konzentrierte Natronschwefelleberlösung auf die kleine, jetzt zur Aufnahme des „Farbstoffes“ befähigte Kieselsäuremenge einwirkt. In der Tat hinterblieb die Kieselsäure als dunkelgrüner Niederschlag, wie am besten zu erkennen war direkt nach dem Abgieſsen der überstehenden Lösung. Dann beim Waschen mit reinem Wasser erschien die Kieselsäure blau, stellenweise tiefblau, verlor aber sehr bald diese Farbe und war getrocknet rein weiſs. Auch Knapp gibt an, daſs das Produkt gegen Wasser und Luft unbeständig sei; doch soll das seine beim Waschen erst lebhaft und gleichmäſsig dunkelblau erschienen sein.

Nicht nur aus tonerdefreier Kieselsäure will Knapp ein Blau erhalten haben, sondern auch umgekehrt aus kieselfreier Tonerde: Durch Glühen äquimolekularer Mengen Tonerde und Soda stellt man Natriumaluminat her als weiſses, leicht zerreibliches Produkt. Dieses wird mit einem groſsen Überschuſs an Soda und Schwefel niedergeschmolzen und nach dem Erkalten mit wenig Wasser übergossen. Auch hierbei war der Bodensatz dunkelgrün gefärbt und erschien beim Waschen hellblau. Knapp gibt an, daſs man ein schönes Blau, aber viel schwerer als bei Kieselsäure erhalten könne. Beim weiteren

1) J. Prakt. Ch. 34, 328 (1886).

Waschen bleichte die Farbe und nach dem Trocknen war die Tonerde wieder weifs.

Die beste Übereinstimmung mit den Angaben von Knapp erzielte ich bei der Verwendung von tertiärem Calciumphosphat. Das feinst gepulverte Phosphat wurde mit einem grofsen Überschufs an Soda und Schwefel niedergeschmolzen. Nach dem Behandeln der Schmelze mit wenig Wasser hinterblieb es wieder als dunkelgrüner Bodensatz, der beim Waschen schön rein türkisblau erschien und auch getrocknet einige Tage lang rein hellblau war. Erst allmählich verblafste diese Farbe.

Einen entsprechenden Versuch stellte ich auch mit Aluminiumphosphat an und erhielt dieses Salz gleichfalls nach dem Lösen der Schwefelleber erst dunkelgrün, dann nach dem Waschen hellblau. Beim Trocknen trat dagegen völlige Entfärbung ein.

Bei diesen vier auf nassem Wege blaugefärbten Stoffen machte ich die Beobachtung, dafs sie durch Wasser zwar verschieden schnell, durch verdünnte Säuren aber momentan entfärbt werden. Daraus darf man folgern, dafs es sich bei ihnen wirklich um ein Blau nach Art des Ultramarins handelt.

Zur Blaufärbung auf nassem Wege sind also ganz heterogene Substanzen geeignet: Kieselsäure, Tonerde, Calcium- und Aluminiumphosphat. Das macht tatsächlich die oben erwähnte Erklärung Knapps wahrscheinlich, dafs die Eignung zur Aufnahme des Farbstoffes abhängt von der physikalischen Beschaffenheit dieser Substanzen nach dem Erhitzen mit der Natriumpolysulfidschmelze, ohne dafs sie selbst schmelzen durften, während dieselbe Eigenschaft in der Hitze nur dem Kaolin, aber in erhöhtem Mafse zukommt. Sollte weiterhin die Existenz einer stark gefärbten Modifikation des Schwefels sichergestellt werden, die aber sowohl in Schwefelkohlenstoff wie vor allem in rauchender Schwefelsäure unlöslich sein müfste, so wäre die Färbung durch freien Schwefel möglich, ohne dafs diese Ansicht Knapps mit dem obigen Versuch der Verteilung des Schwefels zwischen Ultramarin und rauchender Schwefelsäure im Widerspruch stände. Nur könnte dann nicht gleichzeitig, wie Knapp annimmt [1]), auch die Farbe der Lösung des Schwefels in rauchender Schwefelsäure durch diese schwarze Modifikation verursacht sein.

In allen sonstigen Fällen aber müfste die Farbnatur des Ultramarins einer bestimmten Bindungsart des Schwefels zukommen, und

1) J. Prakt. Ch. 43, 305 (1891).

man hätte dann immer als nächstliegende Analogien die Verbindungen des Schwefels mit Anhydriden zu berücksichtigen, von denen bis jetzt nur das blaue Sesquioxyd $S_2O_3$ von Weber etwas näher bekannt wurde. Mit dieser Erklärung der Farbe des Ultramarins scheint aber das Problem, welches das „blaue Wunder der Chemie“ für uns noch immer bedeutet, nicht erschöpft zu sein. Denn es mufs als auffällige Tatsache bezeichnet werden, dafs ein Silikat, welches von verdünnten Säuren vollkommen aufgeschlossen wird, gegenüber konzentrierten Säuren nicht einmal das Alkali abspaltet. Die beiden Seiten der Frage, die Bindungsart des Schwefels und der Aufbau des Silikatrestes, dürften daher von gleichem Interesse sein und die Untersuchung nicht nur vom physikalischen, sondern auch vom chemischen Standpunkt erfordern.

## Curriculum vitae.

Verfasser der vorliegenden Arbeit wurde am 5. Januar 1880 in Düsseldorf (Rheinprovinz) als Sohn des Kunstmalers Alfred Metzener geboren. Er besuchte das humanistische Gymnasium in Düsseldorf und bezog nach bestandener Reifeprüfung im März 1898 die Kgl. preufs. Universität zu Marburg, um dort ein Semester Chemie zu studieren. Vom Oktober des Jahres 1898 an arbeitete der Verfasser immer an der Universität München im Laboratorium des Geheimen Rates Prof. Dr. A. v. Baeyer, in dem er auch nach bestandenem Verbandsexamen die vorliegende wissenschaftliche Arbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann in der anorganischen Abteilung des Laboratoriums ausführte.

Verfasser besuchte die Vorlesungen der folgenden Herren Professoren und Dozenten: Th. Zincke, F. Melde, Rathgen, Vietor, Köster, Oldenburg, Tuczek, R. Schenck, Tilley; A. v. Baeyer, E. v. Lommel, K. A. Hofmann, W. Muthmann, L. Graetz, Lindemann, v. Weber, P. v. Groth, v. Zittel, J. Thiele, R. Willstätter, O. Piloty, W. Koenigs, K. Röntgen, J. Sand, A. Rothpletz; St. Canizzaro, L. Francesconi, P. Blaserna, Al. Portis; G. Schultz und E. Baur.